
Kinetik der Hydrothermalen Karbonisierung von Modellsubstanzen und Biomassen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Marcel Steffen Jatzwauck
aus Lauchhammer

1. Referent:	Professor Dr. Adrian Schumpe
2. Referent:	Professor Dr. Uwe Schröder
eingereicht am:	10.12.2014
mündliche Prüfung (Disputation) am:	19.02.2015

Druckjahr 2015

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Jatzwauck, M. & Schumpe, A. Kinetics of Hydrothermal Carbonization (HTC) of Soft Rush. Biomass & Bioenergy 75 (2015) 94-100.

Tagungsbeiträge

Jatzwauck, M.; Ariunaa, A. & Schumpe, A.: Kinetik der Hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von Biomasse (Binsen, Laub, Rübenblatt). (Poster) Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg (2014).

Jatzwauck, M. & Schumpe, A.: Kinetics of Hydrothermal Carbonization (HTC) of Biomass. (Vortrag) 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok (2014).

Jatzwauck, M. & Schumpe, A.: Kinetische Untersuchungen der Hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von Biomassen. (Vortrag) Fachforum Biobasierte hydrothermale Prozesse, Leipzig (2014).

Danksagung

Ich freue mich diese Dissertation, im Rahmen des EFRE-Projektes „HTC in Niedersachsen“, als Abschluss meiner Hochschulausbildung ansehen zu dürfen.

Das Thema der Hydrothermalen Karbonisierung hatte bei mir ein großes Interesse an intensiver Forschung geweckt, sodass die normale Arbeitszeit auch gern überschritten wurde.

Bedanken möchte ich mich natürlich bei meinem Mentor, Prof. Schumpe, für seine fachliche Kompetenz und die thematische Unterstützung. Bei Prof. Schröder möchte ich mich für die Übernahme des 2. Referates bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Walla für die Übernahme des Promotionsvorsitzes.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meiner Familie bedanken, die mich trotz des Laborstresses mit interessanten Urlaubsreisen abgelenkt hat. Des Weiteren will ich mich auch bei meinem Opa bedanken, der mich mit dem Buch „Chemie der Kohle“ zum Chemie-Studium lenkte. Leider kann er diese Arbeit nicht mehr lesen.

Marcel Jatzwauck

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	5
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	8
TABELLENVERZEICHNIS.....	14
SYMBOL- UND ABKÜRZUNGS-VERZEICHNIS.....	17
1. MOTIVATION.....	19
2. GLIEDERUNG DER ARBEIT.....	21
3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	22
3.1 HYDROTHERMALE KARBONISIERUNG	22
3.1.1 HISTORIE UND ENTWICKLUNG DES VERFAHRENS.....	22
3.1.2 PROZESSVERLAUF UND REAKTIONSPARAMETER	27
3.2 HTC VON VERSCHIEDENEN SUBSTRATEN	31
3.2.1 KARBONISIERUNG VON CELLULOSE.....	31
3.2.2 KARBONISIERUNG VON LIGNIN	35
3.2.3 KARBONISIERUNG VON HEMICELLULOSE	39
3.2.4 KARBONISIERUNG VON REALEN BIOMASSEN	41
3.3 ADDITIVE FÜR DIE HTC.....	45
3.3.1 EINFLUSS DER ZITRONENSÄURE	45
3.3.2 EINFLUSS VON EISEN.....	46
3.4 KINETIK DER HTC.....	48
3.4.1 KINETISCHE DATEN AUS DER LITERATUR	48
4. EXPERIMENTELLES	53
4.1 SUBSTRATE.....	53
4.1.1 CELLULOSE, LIGNIN UND XYLOSE.....	53
4.1.2 LANDSCHAFTSPFLEGEMATERIAL	53
4.1.3 ROTBUCHENLAUB.....	55
4.1.4 RÜBENBLATT	56
4.1.5 SCHILF.....	57
4.2 ADDITIVE	57
4.2.1 ZITRONENSÄURE	57
4.2.2 EISENSALZE	58
4.3 SUBSTRATCHARAKTERISIERUNG	58

4.3.1 TROCKENSUBSTANZBESTIMMUNG (TS)	58
4.3.2 ASCHEBESTIMMUNG DER BIOMASSESUBSTRATE	59
4.3.3 PROTEINGEHALT	60
4.3.4 CELLULOSE- UND HEMICELLULOSE-GEHALTE.....	60
4.4 HTC-VERSUCHSAUFBAU	62
4.5 DURCHFÜHRUNG DER HTC-VERSUCHE	64
4.5.1 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	65
4.5.2 HTC VON CELLULOSE.....	66
4.5.3 HTC VON LIGNIN	67
4.5.4 HTC VON XYLOSE.....	68
4.5.5 HTC EINER CELLULOSE/LIGNIN/XYLOSE-MISCHUNG	68
4.5.6 HTC VON LPM (EINFLUSS ZITRONENSÄURE; WIEDERVERWENDUNG FLÜSSIGPHASE)	69
4.5.7 HTC VON LPM (EINFLUSS VON EISEN)	71
4.5.8 HTC VON ROTBUCHENLAUB.....	73
4.5.9 HTC VON RÜBENBLATT	74
4.5.10 HTC VON SCHILF.....	75
4.6 ANALYSEVERFAHREN.....	77
4.6.1 BESTIMMUNG DER TROCKENMASSE DER HTC-KOHLE.....	77
4.6.2 KALORIMETRISCHE ANALYSE DER SUBSTRATE UND DER HYDROKOHLEN	77
4.6.3 ELEMENTARANALYSE DER SUBSTRATE UND DER HYDROKOHLEN	79
4.6.4 ASCHEBESTIMMUNG DER HTC-KOHLEN.....	80
4.6.5 REM-ANALYSEN DER BIOMASSESUBSTRATE UND HTC-KOHLEN.....	81
4.6.6 AAS-ANALYSEN	82
4.6.7 DOC-ANALYSEN	83
 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	 84
 5.1 ZUSAMMENSETZUNG DER BIOMASSESUBSTRATE	 84
5.2 STRUKTUR DER HYDROKOHLEN (REM).....	86
5.3 CELLULOSE	90
5.3.1 EINFLUSS REAKTIONSPARAMETER UND SUBSTRATKONZENTRATION.....	90
5.3.2 KINETISCHES MODELL FÜR DIE HTC VON CELLULOSE.....	94
5.3.3 MODELLIERUNG DER HTC VON CELLULOSE.....	97
5.4 LIGNIN	103
5.4.1 EINFLUSS REAKTIONSPARAMETER	103
5.5 XYLOSE.....	106
5.5.1 EINFLUSS REAKTIONSPARAMETER	106
5.6 SYNTHETISCHE MISCHUNG AUS CELLULOSE, XYLOSE UND LIGNIN	108
5.6.1 EINFLUSS REAKTIONSPARAMETER UND SUBSTRATKONZENTRATION.....	109
5.6.2 VERGLEICH MIT REALER BIOMASSE (LPM).....	112
5.7 LANDSCHAFTSPFLEGEMATERIAL (LPM).....	115
5.7.1 EINFLUSS REAKTIONSPARAMETER, ZITRONENSÄURE UND SUBSTRATKONZENTRATION	116
5.7.2 KINETISCHES MODELL FÜR DIE HTC VON BIOMASSEN	119
5.7.3 MODELLIERUNG DER HTC VON LPM.....	120
5.7.4 WIEDERVERWENDUNG DER FLÜSSIGPHASE	128
5.7.5 EISEN-KATALYSE	133
5.7.6 VERBLEIB DES EISENS	138
5.8 LAUB	140
5.8.1 EINFLUSS TEMPERATUR UND SUBSTRATKONZENTRATION	140
5.8.2 MODELLIERUNG DER HTC VON LAUB	145

5.8.2.1 MODELLANPASSUNG (N = 1,53)	145
5.8.2.2 MODELLANPASSUNG (VARIATION VON N)	151
5.9 RÜBENBLATT.....	154
5.9.1 EINFLUSS REAKTIONSPARAMETER UND SUBSTRATKONZENTRATION.....	154
5.10 SCHILF	158
5.10.1 EINFLUSS REAKTIONSTEMPERATUR UND SUBSTRATKONZENTRATION.....	158
5.10.2 MODELLIERUNG DER HTC VON SCHILF	162
5.10.2.1 MODELLANPASSUNG	162
5.11 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN.....	168
5.12 SENSITIVITÄTSANALYSE DER MODELLPARAMETER FÜR DIE HTC VON LPM.....	171
5.13 ZUSAMMENSETZUNG DER HYDROKOHLEN	172
5.14 ZUSAMMENHANG BRENNWERT UND KOHLENSTOFFGEHALT	177
 <u>6. ZUSAMMENFASSUNG</u>	 <u>180</u>
 <u>7. LITERATURVERZEICHNIS.....</u>	 <u>182</u>
 <u>8. ANHANG</u>	 <u>190</u>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Patentanmeldungen Erneuerbare Energien in Deutschland [http://www.unendlich-viel-energie.de/erneuerbaren-branche-punktet-mit-patenten]	19
Abbildung 2: Angenommener schematischer Temperaturverlauf der exothermen Reaktion des Prozesses der Inkohlung (Berl & Schmidt, 1931)	23
Abbildung 3: Van-Krevelen-Diagramm (Behrendt, 2006)	25
Abbildung 4: Mögliche chemische Struktur eines Kohlemoleküls (Bearn et al., 2006)	28
Abbildung 5: Sättigungsdampfdruckkurve von Wasser (Website: http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid , 15.06.2011)	30
Abbildung 6: Molekulare Struktur von Cellulose (Peters, 2004)	31
Abbildung 7: Vorgeschlagener Mechanismus für die HTC von Cellulose (Falco et al., 2011)	34
Abbildung 8: Vorgeschlagener Mechanismus für die HTC von Cellulose (Liebeck et al., 2013)	34
Abbildung 9: Monomere Grundbausteine von Lignin; p-Cumarylalkohol (links), Coniferylalkohol (mitte) u. Sinapylalkohol (rechts) (Gonugunta, 2012)	36
Abbildung 10: Beispiel einer Lignin-Struktur (Gonugunta, 2012)	36
Abbildung 11: Möglicher Mechanismus der HTC von Lignin (Kang et al., 2012)	38
Abbildung 12: Bildungsmechanismus der HTC-Kohle ausgehend von D-Xylose (Kang et al., 2012)	40
Abbildung 13: Aufbau der Biomasse aus verschiedenen Modellkomponenten (Liebeck et al., 2013)	41
Abbildung 14: Bildung von HTC-Kohle ausgehend von realer Biomasse (Funke, 2012)	44
Abbildung 15: Landschaftspflegematerial (verpackt; 0,2 mm)	54
Abbildung 16: Rotbuchenlaub (zerkleinert auf 1 mm)	55
Abbildung 17: Zuckerrüben mit Rübenblatt	56
Abbildung 18: Schilf (nachzerkleinert)	57
Abbildung 19: Reaktoraufbau (SpecView-Software der Firma Parr Instruments, 2011)	63
Abbildung 20: Versuchsaufbau HTC-Reaktor	64
Abbildung 21: Aufbau des Kalorimeter-Aufschlussgefäßes (IKA-Werke)	78

Abbildung 22: Zusammensetzung Zuckerrübe und Rübenblatt (Zuckerrübenforschung, 2014)	85
Abbildung 23: REM-Aufnahmen von Laub (Probe 1) und der Laub-Kohle (220°C, 10h, Probe 4)	87
Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Schilf-Kohle (220°C, 4h, Probe 7)	88
Abbildung 25: REM-Aufnahmen der Binsen (Probe 2) sowie der Binsen-Kohle (180°C; Probe 3)	88
Abbildung 26: REM-Aufnahmen von Rübenblatt (2. Ernte, Probe 5) und Rübenblatt-Kohle (220°C, 2h, Probe 6)	89
Abbildung 27: Effekt der Temperatur auf die HTC von Cellulose (0,2 g/L Zitronensäure)	90
Abbildung 28: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf des Brennwertes der Hydrokohle aus Cellulose (0,2 g/L Zitronensäure)	91
Abbildung 29: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute aus Cellulose (0,2 g/L Zitronensäure)	92
Abbildung 30: Einfluss der Cellulose-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure)	93
Abbildung 31: Modellansatz zur Bildung von HTC-Kohle	94
Abbildung 32: Einfluss der Temperatur auf die Cellulose-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure)	98
Abbildung 33: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung (0,2 g/L Zitronensäure)	99
Abbildung 34: Cellulose-Konzentrationseffekt (Hydrolyse bei 220°C)	100
Abbildung 35: Cellulose-Konzentrationseffekt (Hydrokohle-Bildung bei 220°C)	101
Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 %TS; Cellulose)	102
Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 7,2 % TS; Cellulose)	102
Abbildung 38: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Lignin (0,2 g/L Zitronensäure)	103
Abbildung 39: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte bei der HTC von Lignin (0,2 g/L Zitronensäure)	104
Abbildung 40: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute bei der HTC von Lignin (0,2 g/L Zitronensäure)	105
Abbildung 41: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Xylose (0,2 g/L Zitronensäure)	106

Abbildung 42: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die Karbonisierung von Xylose (0,2 g/L Zitronensäure)	108
Abbildung 43: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung der synthetischen Mischung (0,2 g/L Zitronensäure)	109
Abbildung 44: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte für die Karbonisierung einer synthetischen Mischung (0,2 g/L Zitronensäure)	110
Abbildung 45: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die Karbonisierung einer synthetischen Mischung (0,2 g/L Zitronensäure)	111
Abbildung 46: Einfluss der Substrat-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure; synth. Mischung)	112
Abbildung 47: Vergleich der exp. bestimmten Feststoffausbeute bei 220°C mit der berechneten sowie der exp. bestimmten Feststoffausbeute bei den LPM-Versuchen (synth. Mischung)	113
Abbildung 48: Vergleich der exp. bestimmten Feststoffausbeute bei 240°C mit der berechneten sowie exp. bestimmten Feststoffausbeute bei den LPM-Versuchen (synth. Mischung)	114
Abbildung 49: Effekt der Temperatur und der Zitronensäure (gefüllte Symbole: 0 g/L; offene Symbole: 0,2 g/L) auf den zeitlichen Verlauf des Kohlenstoffgehaltes (LPM)	116
Abbildung 50: Effekt der Temperatur und der Zitronensäure (gefüllte Symbole: 0 g/L; offene Symbole: 0,2 g/L) auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte (LPM)	117
Abbildung 51: Einfluss der LPM-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; ohne Zitronensäure)	118
Abbildung 52: Einfluss der Temperatur auf die LPM-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure)	121
Abbildung 53: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus LPM (0,2 g/L Zitronensäure)	122
Abbildung 54: Einfluss der Temperatur auf die LPM-Hydrolyse (ohne Zitronensäure)	122
Abbildung 55: Einfluss der Temperatur auf die Hydrolkohle-Bildung aus LPM (ohne Zitronensäure)	123
Abbildung 56: Konzentrationseffekt auf die Hydrolyse von LPM bei 220°C	124
Abbildung 57: Konzentrationseffekt auf die Hydrokohle-Bildung aus LPM bei 220°C	125
Abbildung 58: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 10,3 % TS; LPM)	126
Abbildung 59: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 % TS; LPM)	127
Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (240°C; 1,9 %TS; LPM)	127

Abbildung 61: REM-Aufnahme Binsenkohle (240°C/2h)	129
Abbildung 62: REM-Aufnahme Binsenkohle (Rückführung 5).....	129
Abbildung 63: Feststoffausbeuten für 240°C und 2h (Versuch und die 5 Rückführungen) ..	130
Abbildung 64: Brennwerte für 240°C und 2h (Versuch sowie 5 Rückführungen)	131
Abbildung 65: DOC-Gehalte in [mg/L] für 240°C und 2h (Versuch sowie 5 Rückführungen)	131
Abbildung 66: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Kohlenstoffgehalt von LPM (0,2 g/L Zitronensäure; 1,9 % TS)	134
Abbildung 67: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Kohlenstoffgehalt von LPM (keine Zitronensäure; 1,9 % TS)	134
Abbildung 68: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Brennwert von LPM (0,2 g/L Zitronensäure; 1,9 % TS)	135
Abbildung 69: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Brennwert von LPM (keine Zitronensäure; 1,9 % TS)	136
Abbildung 70: Effekt der Eisen-Zugabe auf die Feststoffausbeute von LPM (0,2 g/L Zitronensäure; 1,9 % TS)	137
Abbildung 71: Effekt der Eisen-Zugabe auf die Feststoffausbeute von LPM (keine Zitronensäure; 1,9 % TS)	137
Abbildung 72: Verteilung von Eisen bei 200°C (0,0036 M FeCl ₃).....	139
Abbildung 73: Verteilung von Eisen bei 220°C (0,0036 M FeCl ₃).....	139
Abbildung 74: Verteilung von Eisen bei 240°C (0,0036 M FeCl ₃).....	140
Abbildung 75: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Laub (0,2 g/L Zitronensäure).....	141
Abbildung 76: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte für die HTC von Laub (0,2 g/L Zitronensäure)	142
Abbildung 77: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die HTC von Laub (0,2 g/L Zitronensäure)	143
Abbildung 78: Einfluss der Laub-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure).....	144
Abbildung 79: Einfluss der Temperatur auf die Laub-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure).....	146
Abbildung 80: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus Laub (0,2 g/L Zitronensäure).....	147
Abbildung 81: Laub-Konzentrationseffekt (Hydrolyse bei 220°C).....	148

Abbildung 82: Laub-Konzentrationseffekt (Hydrokohle-Bildung bei 220°C)	148
Abbildung 83: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 4,6 % TS; Laub)	149
Abbildung 84: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 % TS; Laub)	150
Abbildung 85: Einfluss der Temperatur auf die Laub-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure).....	152
Abbildung 86: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus Laub (0,2 g/L Zitronensäure).....	152
Abbildung 87: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C, TS: 1,9 %; Laub).....	153
Abbildung 88: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Rübenblatt (keine Zitronensäure).....	154
Abbildung 89: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die HTC von Rübenblatt (ohne Zitronensäure).....	155
Abbildung 90: Einfluss der Rübenblatt-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; ohne Zitronensäure).....	156
Abbildung 91: Einfluss der Rübenblatt-Konzentration auf die Kohlenstoffgehalte (220°C; ohne Zitronensäure)	157
Abbildung 92: Einfluss der Rübenblattkonzentration auf die Brennwerte (220°C; ohne Zitronensäure).....	157
Abbildung 93: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Schilf (0,2 g/L Zitronensäure).....	159
Abbildung 94: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte für die HTC von Schilf (0,2 g/L Zitronensäure).....	160
Abbildung 95: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die HTC von Schilf (0,2 g/L Zitronensäure)	161
Abbildung 96: Einfluss der Schilf-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure).....	162
Abbildung 97: Einfluss der Temperatur auf die Schilf-Hydrolyse (n=1,50; 0,2 g/L Zitronensäure).....	164
Abbildung 98: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus Schilf (0,2 g/L Zitronensäure).....	165
Abbildung 99: Schilf-Konzentrationseffekt (Hydrolyse bei 220°C).....	166
Abbildung 100: Schilf-Konzentrationseffekt (Hydrokohle-Bildung bei 220°C).....	166

Abbildung 101: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 % TS Schilf).....	167
Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (240°C; 1,9 % TS Schilf).....	168
Abbildung 103: Vergleich k_1 für LPM, Schilf, Laub und Cellulose.....	169
Abbildung 104: Vergleich k_2 für LPM, Laub und Schilf ($n=1,53$).....	170
Abbildung 105: Vergleich von k_3 für Cellulose, Schilf, LPM und Laub.....	171
Abbildung 106: Sensitivitätsanalyse der Modellparameter für die HTC von LPM.....	172
Abbildung 107: O/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 % TS bei 220°C.....	173
Abbildung 108: O/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 % TS bei 240°C.....	174
Abbildung 109: H/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 % TS bei 220°C.....	175
Abbildung 110: H/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 % TS bei 240°C.....	175
Abbildung 111: Van Krevelen Diagramm mit Ergebnissen der HTC von Binsen, Laub, Rübenblatt und Schilf bei 220°C.....	176
Abbildung 112: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm (Substrate u. Hydrokohlen bei 240°C/24h)	177
Abbildung 113: Energieverdichtung der Hydrokohlen bei 4 h Haltezeit.....	178
Abbildung 114: Feststoffausbeuten der Hydrokohlen bei 4 h Haltezeit	179

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kohlensorten und ihre Zusammensetzungen. Angaben für die Elemente C, H und O beziehen sich auf die wasserfreie Kohle (Bearn et al., 2006).	24
Tabelle 2: Aufteilung des Prozesses der HTC in drei Phasen	27
Tabelle 3: Literaturdaten der HTC von Cellulose (Sevilla & Fuertes, 2009)	33
Tabelle 4: Vergleich der Feststoffausbeuten von Lignin mit Cellulose und Holz (Fuchs, 1926)	37
Tabelle 5: Literaturdaten zur HTC von Lignin a: (Kruse et al., 2011), b: (Kang et al., 2012)	39
Tabelle 6: Literaturdaten zur HTC von Xylose a: (Kang et al., 2012), b: (Titirici et al., 2008)	41
Tabelle 7: Metallsalz-Katalysatoren für die HTC von Biomassen (Wittmann et al., 2012)	47
Tabelle 8: Aktivierungsenergien für die Cellulose-Hydrolyse aus der Literatur	51
Tabelle 9: Trockensubstanz-Gehalt der Substrate	59
Tabelle 10: Aschegehalte der Biomassen	60
Tabelle 11: Versuchsparameter für HTC von Cellulose (1,9 % TS)	66
Tabelle 12: Versuchsplan für die höhere Cellulose-Konzentration (7,2 % TS)	67
Tabelle 13: Versuchsplan für HTC von Lignin (1,9 % TS)	67
Tabelle 14: Versuchsplan für die HTC von Xylose (7,1 %TS)	68
Tabelle 15: HTC-Versuche einer Cellulose/Lignin/Xylose-Mischung (1,9 % TS)	69
Tabelle 16: HTC-Versuche einer Cellulose/Lignin/Xylose-Mischung (10,3 % TS)	69
Tabelle 17: HTC von LPM (1,9 % TS; 0,2 g/L Zitronensäure)	70
Tabelle 18: HTC von LPM (1,9% TS; ohne Zitronensäure)	70
Tabelle 19: HTC von LPM (4,6 und 10,3 % TS; ohne Zitronensäure)	71
Tabelle 20: Rückführungsversuche mit LPM (1,9 % TS; ohne Zitronensäure)	71
Tabelle 21: HTC von LPM mit Eisen bei 220°C (1,9% TS; 0,2 g/L Zitronensäure)	72
Tabelle 22: HTC von LPM mit Eisen bei 200°C (1,9 %TS; 0,2 g/L Zitronensäure)	72
Tabelle 23: HTC von LPM mit Eisen (1,9 % TS) ohne Zitronensäure	72
Tabelle 24: HTC von LPM mit Eisen (220°C; 10,3 % TS) ohne Zitronensäure	73

Tabelle 25: Versuchsparameter für die HTC von Laub (1,9 % TS)	73
Tabelle 26: Versuchsparameter für die HTC von Laub (4,6 % TS)	74
Tabelle 27: Versuchsparameter für die HTC von Rübenblatt (1,9 % TS, 1. Ernte).....	74
Tabelle 28: HTC von Rübenblatt (1,9 %TS, 1. Ernte) mit Zitronensäure (0,2 g/L).....	75
Tabelle 29: HTC von Rübenblatt (3,1 % TS, 2. Ernte)	75
Tabelle 30: Versuchsparameter für die HTC von Schilf (1,9 % TS)	76
Tabelle 31: HTC von Schilf (4,6 % TS)	76
Tabelle 32: Finale Asche-Gehalte der HTC-Kohlen	81
Tabelle 33: Zusammensetzung Biomasse (Thünen-Institut Hamburg).....	84
Tabelle 34: Zusammensetzung Biomasse (Thünen-Institut Braunschweig)	85
Tabelle 35: Kohlenstoffgehalt der Biomassesubstrate	86
Tabelle 36: Optimierte Werte der Modell-Parameter für die HTC von Cellulose ($R^2 = 0,966$).	97
Tabelle 37: Berechnung der Feststoffausbeuten für die synthetische Mischung aus den Ergebnissen für die Einzelkomponenten	115
Tabelle 38: Optimierte Werte der Modell-Parameter (Kinetische Konstanten); $R^2=0,976$; LPM	120
Tabelle 39: Daten aus den Rückführungsversuchen	132
Tabelle 40: Gemessene pH-Werte durch die Zugabe von Eisen u. Zitronensäure.....	133
Tabelle 41: Optimierte Werte der Modell-Parameter ($n = 1,53$); $R^2=0,915$; Laub	145
Tabelle 42: Optimierte Werte der Modell-Parameter; $R^2=0,915$; Laub	151
Tabelle 43: Optimierte Werte der Modell-Parameter für Schilf ($R^2=0,966$, $n = 1,53$)	163
Tabelle 44: Optimierte Werte der Modell-Parameter; $R^2=0,966$; Schilf	163
Tabelle 45: Geographische Koordinaten der Biomassen	190
Tabelle 46: Asche-Gehalte der HTC-Kohlen vom Rübenblatt.....	190
Tabelle 47: Versuchsdaten für die HTC von Cellulose.....	191
Tabelle 48: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der Cellulose-Daten.....	193
Tabelle 49: Versuchsdaten für die HTC von Lignin.....	194
Tabelle 50: Versuchsdaten für die HTC von Xylose.....	195

Tabelle 51: Versuchsdaten für die HTC einer Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin .	195
Tabelle 52: Versuchsdaten für die HTC von LPM mit Zitronensäure.....	196
Tabelle 53: Versuchsdaten für die HTC von LPM ohne Zitronensäure	197
Tabelle 54: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der LPM-Daten mit Zitronensäure	199
Tabelle 55: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der LPM-Daten ohne Zitronensäure	200
Tabelle 56: Kohlenstoffbilanz Rückführungsversuche Flüssigphase (LPM; Werte in g- Kohlenstoff)	201
Tabelle 57: Daten der LPM-Versuche mit Eisen (0,2 g/L Zitronensäure)	201
Tabelle 58: Daten der LPM-Versuche mit Eisen (ohne Zitronensäure)	202
Tabelle 59: Gemessene Eisen-Konzentrationen.....	202
Tabelle 60: Versuchsdaten für die HTC von Rotbuchenlaub	203
Tabelle 61: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der Laub-Daten	204
Tabelle 62: Versuchsdaten der HTC von Rübenblatt.....	205
Tabelle 63: Versuchsdaten für die HTC von Schilf.....	206
Tabelle 64: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der Schilf-Daten.....	207
Tabelle 65: Atomare Verhältnisse für die LPM-Versuche.....	207
Tabelle 66: Atomare Verhältnisse für die Schilf-Versuche	208
Tabelle 67: Atomare Verhältnisse für die Laub-Versuche	209
Tabelle 68: Atomare Verhältnisse aus der Literatur (Bearns et al., 2006)	210
Tabelle 69: Atomare Verhältnisse für die Rübenblatt-Versuche.....	210
Tabelle 70: Daten für das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm [Wert für Braunkohle: (Ramke et al., 2010)]	212

Symbol- und Abkürzungs-Verzeichnis

AAS	Atom-Absorptions-Spektrometrie
AGE	Anhydroglucose-Einheiten
DOC	Dissolved Organic Carbon
HMF	Hydroxymethylfurfural
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
LPM	Landschaftspflegematerial (Binsen)
Ma.-%	Masseprozent
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TS	Trockensubstanz
TOC	Total Organic Carbon
WLD	Wärmeleitfähigkeits-Detektion

c_i	Kohlenstoff-Konzentration der Komponente i (A, B, C oder D)	[g L ⁻¹]
c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
E	Normierte Aktivierungsenergie (Kap. 3.4.1)	[K ⁻¹]
E_A	Aktivierungsenergie	[kJ mol ⁻¹]
H	Enthalpie	[kJ mol ⁻¹]
[i]	Konzentration der Komponente i (A und C)	[g L ⁻¹]
k	Geschwindigkeitskonstante	[L ⁿ⁻¹ h ⁻¹ g ⁻ⁿ⁺¹]
k₀	Präexponentieller Faktor	[L ⁿ⁻¹ h ⁻¹ g ⁻ⁿ⁺¹]
m	Masse	[g]

m_a	Atommasse	[u]
n	Reaktionsordnung	[-]
p	Druck	[bar]
R	Gaskonstante	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[h]
U	Innere Energie	[kJ mol ⁻¹]
V	Volumen	[L]
x_c	Gemessene (mittlere) Kohlenstoffgehalt	[%]
η	Massenanteil (Kap. 4.6.3)	[-]
ν	Reaktionsgeschwindigkeit	[g L ⁻¹ s ⁻¹]

1. Motivation

Die Nachfrage nach alternativen Energiequellen wird in den kommenden Jahren stetig zunehmen. Dies wird auch an der hohen Anzahl von Patentanmeldungen im Bereich der erneuerbaren Energien deutlich (Abb. 1). In den Jahren 2011 bis 2013 wurden jeweils ca. 2000 Patente angemeldet. In Deutschland soll bis zum Jahr 2020 der Anteil an erneuerbaren Energien am Endverbrauch für Wärme auf 14 Prozent erhöht werden (EEWärmeG).

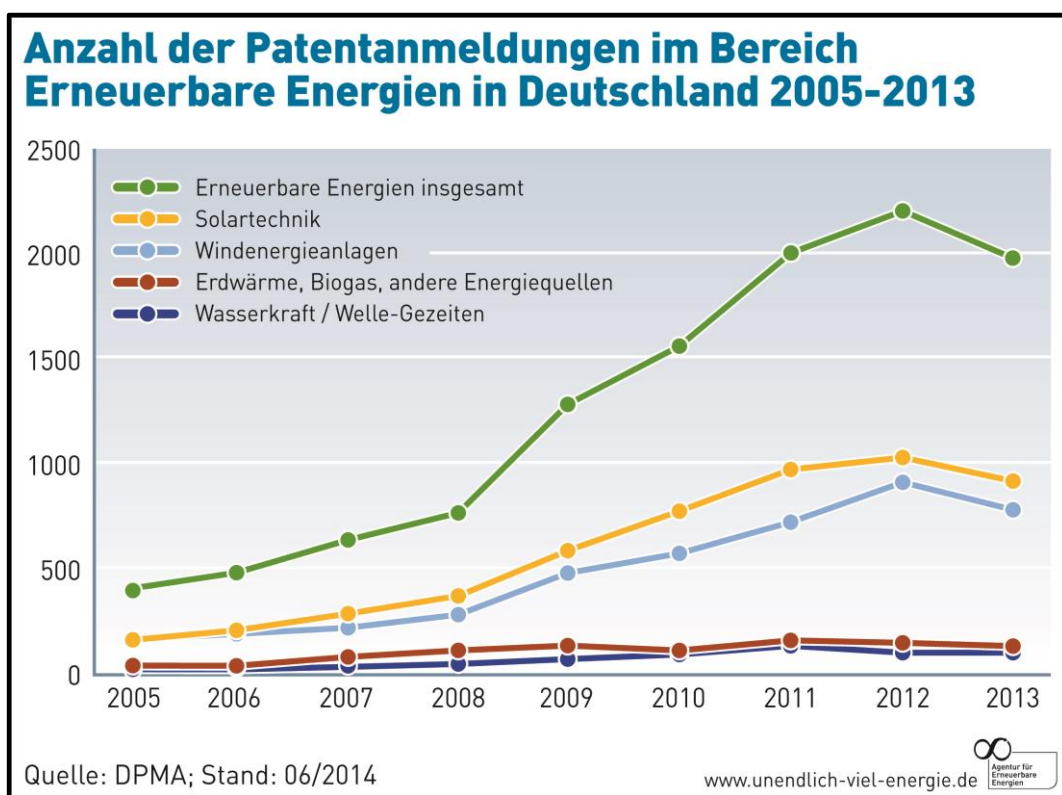


Abbildung 1: Patentanmeldungen Erneuerbare Energien in Deutschland [<http://www.unendlich-viel-energie.de/erneuerbaren-branchen-punktet-mit-patenten>]

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Verwendung von fester Abfallbiomasse. Es handelt sich dabei um die Kohlebildung aus Abfallprodukten wie Grünschnitt oder Laub. Der Prozess heißt Hydrothermale Karbonisierung (HTC) und erfuhr im Jahr 2006 seine Wiedergeburt durch eine Veröffentlichung von Antonietti (2006). Das Interessante an dem Prozess ist die Möglichkeit, als Ausgangsmaterial feuchte Biomasse zu verwenden. Daher entfällt der energetische Aufwand für die Trocknung der Bi-

omasse. Des Weiteren schont der Einsatz von Biomasse als Substrat die fossilen Ressourcen an Braun- und Steinkohle auf der Erde, sodass dieses Verfahren auch einen Beitrag für den Klimaschutz leistet. Abfallbiomassen sind ausreichend verfügbar, wobei insbesondere Grünschnitt und Laub für die Kommunen problematisch sind. Diese Abfälle müssen kostenpflichtig kompostiert werden; dagegen kann bei einer Entsorgung über eine HTC-Anlage eine nahezu kostenneutrale Bilanz herauskommen. Jedoch wird die Praxistauglichkeit des Verfahrens von Experten bezweifelt und mögliche Anwendungen des Produktes sind aufgrund rechtlicher Fragestellungen noch unzureichend geklärt. Für eine Planung einer Pilotanlage ist die Kenntnis kinetischer Parameter notwendig, wobei darüber nur unzureichende Daten in der Literatur vorhanden sind. Zudem muss auch davon ausgegangen werden, dass je nach Substrat für eine ausreichende Karbonisierung andere Temperaturen und Reaktionszeiten notwendig sind.

Grundlegende Untersuchungen (Kinetik und Thermodynamik) zur HTC sowie der Aufbau einer kontinuierlichen HTC-Anlage sind das Ziel des EFRE-Projekts „HTC in Niedersachsen“. Diese Forschungsarbeit wurde im Rahmen dieses Projekts durchgeführt.

2. Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit zur Kinetik der Hydrothermalen Karbonisierung von Modellsubstanzen und Biomassen beginnt nach dieser Gliederung mit der Vorstellung der theoretischen Grundlagen. Dabei wird das Verfahren der Hydrothermalen Karbonisierung kurz erklärt und die Anwendung des Verfahrens auf verschiedenste Substrate dargestellt. Des Weiteren werden auch in der Literatur vorgestellte Erkenntnisse zu möglichen Additiven beschrieben. Abschließend wird im Theorie-Kapitel eine Zusammenfassung über in der Literatur publizierte kinetische Daten gegeben.

Das folgende Kapitel beschreibt die durchgeführten Laborversuche mit den verschiedenen Substraten sowie die Analytik der Substrate und Produkte.

Die Auswertung und Diskussion beginnt mit kleinen Kapiteln, in denen die Resultate der Biomassezusammensetzung und die REM-Aufnahmen der Kohlen vorgestellt werden. Dann werden die Resultate der HTC für Einzelkomponenten und einer Mischung davon diskutiert. Das entwickelte kinetische Modell für die Cellulose wird außerdem detailliert beschrieben (Biomasse). Das darauffolgende Kapitel beschreibt die wichtigsten Resultate der kinetischen Untersuchungen für Binsen. Für Binsen werden auch der Effekt von möglichen Additiven sowie die Prozesswasserrückführung diskutiert. In den darauffolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zu Laub, Schilf und Rübenblatt vorgestellt. Abschließend werden die berechneten Geschwindigkeitskonstanten verglichen und die Zusammensetzungen der HTC-Kohlen diskutiert. Eine Zusammenfassung schließt diese Arbeit ab.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Hydrothermale Karbonisierung

3.1.1 Historie und Entwicklung des Verfahrens

Die HTC hatte ihren Ursprung Anfang des 20. Jahrhunderts, als Friedrich Bergius die natürliche Kohleentstehung nachahmen wollte. Für seine Untersuchungen erhielt er den Nobelpreis für Chemie. Bereits im Jahr 1913 veröffentlichte Bergius seinen Text „Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle“ (Bergius, 1913). Darin wurden erstmals hydrothermale Versuche zur Nachbildung der Inkohlung beschrieben. Torf, Lignin und Cellulose wurden als Substrate genutzt. Seine ersten Versuche führte er mit einer Mischung aus Torf und Wasser bei Temperaturen von 340 °C sowie einem Druck von bis zu 19,6 MPa durch. Als Produkt erhielt er eine steinkohleartige Substanz, Wasser, Ethan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Ähnliche Ergebnisse erzielte er mit Lignin, Cellulose und Holz. Aus diesen Experimenten ging hervor, dass sowohl Lignin als auch Cellulose an der Inkohlung beteiligt waren und gleichartige Kohlen ergaben (Haul, 1985). Bergius fand zudem heraus, dass durch Erhöhung der Temperatur eine erhebliche Zeitverkürzung des Prozesses möglich war. Nach weiteren Veränderungen der Parameter erkannte er schließlich, dass der Weg der natürlichen Kohlenachbildung funktionierte, indem Biomasse hydrothermal bei hohen Temperaturen unter Abspaltung des Wassers umgewandelt wurde.

Zu Beginn der 30er Jahre wurde von Berl und Schmidt bewiesen, dass die Hydrothermale Karbonisierung stark exotherm verläuft. Der eigentliche Prozess der Inkohlung findet demnach in einem relativ kurzen Zeitraum statt. Die durch die exotherme Reaktion entstehende Wärme heizt den Prozess selbst weiter an, sobald der einmal gestartet ist. Die entstehende Wärme wird ab einem gewissen Zeitpunkt geringer, da die Konzentration des Ausgangsmaterials mit der Zeit abnimmt. Nachdem die Temperatur einen Maximalwert erreicht hat, nimmt sie kontinuierlich wieder ab (Berl & Schmidt, 1931). Ein schematischer Temperaturverlauf der exothermen Reaktion ist in Abbildung 2 dargestellt.

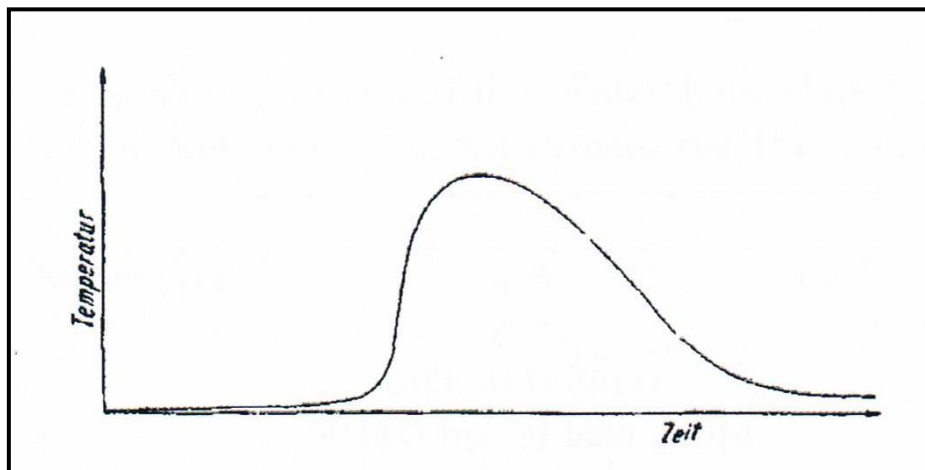


Abbildung 2: Angenommener schematischer Temperaturverlauf der exothermen Reaktion des Prozesses der Inkohlung (Berl & Schmidt, 1931)

Aus Cellulose und Lignin erzeugten Berl und Schmidt (1931) durch Druckerhitzung in wässrigem Medium ein kohleähnliches Produkt. Sie machten den stark exothermen Prozess der Inkohlung von Cellulose für die Beschleunigung desselbigen verantwortlich. Die Produkte der Inkohlung bis 225 °C zeigten unter dem Mikroskop noch die Faserstruktur der Cellulose, wobei die Kohlen ab 250 °C vollständig amorphe Produkte waren. Die Masse der festen Produkte im Verhältnis zur Masse der Ausgangsstoffe (Feststoffausbeute) nahm ab 200 °C stark ab. Bei 200 °C lagen noch 77,9 %, bei 225 °C noch 44,2 % und ab 250 °C bis 350 °C nur noch weniger als 29 % der Ausgangsmasse in fester Form vor. Der Gehalt an Kohlenstoff stieg während der thermischen Behandlung bei den wasserunlöslichen Inkohlungsprodukten von 44,1 % beim Ausgangsmaterial auf 54,3 % bei 225 °C, auf 73,8 % bei 275 °C und auf 80,2 % bei 350 °C (Berl & Schmidt, 1932).

Bei weiteren Versuchen (1932) wurde Cellulose in schwach alkalischem Medium karbonisiert. Diese Methode erzeugte einen silberglänzenden, geschmolzenen und gebackenen Koks, der äußerlich von natürlichem Koks nicht zu unterscheiden war. Im Gegensatz zu den mattschwarzen Kohlen im neutralen Medium waren diese Kohlen glänzend und von muschelartigem Bruch. Mit steigender Konzentration des alkalischen Mediums nimmt die Menge löslicher flüssiger und gasförmiger Produkte zu. Beim Eindampfen der bei 200 und 225 °C erhaltenen wässrigen Lösungen erhielt

man hygroskopische, klebrige Produkte von karamellartigem Geruch (Berl & Schmidt, 1932).

Für den Fortschritt der Umwandlung von pflanzlicher Biomasse in Kohle wird oft der Inkohlungsgrad herangezogen, der eine Funktion von Zeit, Druck und Temperatur ist. Infolge der Inkohlung nimmt mit der Zeit insbesondere der Kohlenstoffgehalt zu und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ab. In Tabelle 1 sind verschiedene Inkohlungsstadien mit den Anteilen ihrer Bestandteile aufgezeigt.

Tabelle 1: Kohlensorten und ihre Zusammensetzungen. Angaben für die Elemente C, H und O beziehen sich auf die wasserfreie Kohle (Bearn et al., 2006).

Inkohlungsstadium	Flüchtige Bestandteile [%]	C [%]	H [%]	O [%]	Wasser [%]
Weichbraunkohle	55	65	7	28	60
Hartbraunkohle	50	70	7	23	35
Flammkohle	45	81	6	13	6
Gasflammkohle	40	85	6	9	3
Gaskohle	30	88	5	7	2
Esskohle	15	90	4	3	<1
Anthrazit	<12	>91,5	<3,8	<2,5	<1

Die Entwicklung der Elementarzusammensetzung der wichtigsten Bestandteile (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) während des Inkohlungsprozesses lässt sich in einem Van-Krevelen-Diagramm, wie in Abbildung 3, veranschaulichen. Dazu wird das Wasserstoffverhältnis H/C über das Sauerstoffverhältnis O/C aufgetragen.

Den verschiedenen Bereichen des Inkohlungsvorganges können die verschiedenen Kohle-Stadien zugeordnet werden. Der Inkohlungsprozess startet bei der nativen pflanzlichen Biomasse, geht über die Zwischenstufe Torf und verschiedene Braunkohle-Formen zu Steinkohle und Anthrazit (im Diagramm von rechts oben nach links unten). In einem solchen Diagramm lässt sich auch jede Biokohle mit entsprechen-

dem Karbonisierungsgrad darstellen. Der Konversions-Prozess kann außerdem durch einen Vektor veranschaulicht werden (Funke, 2012) (Ramke et al., 2012).

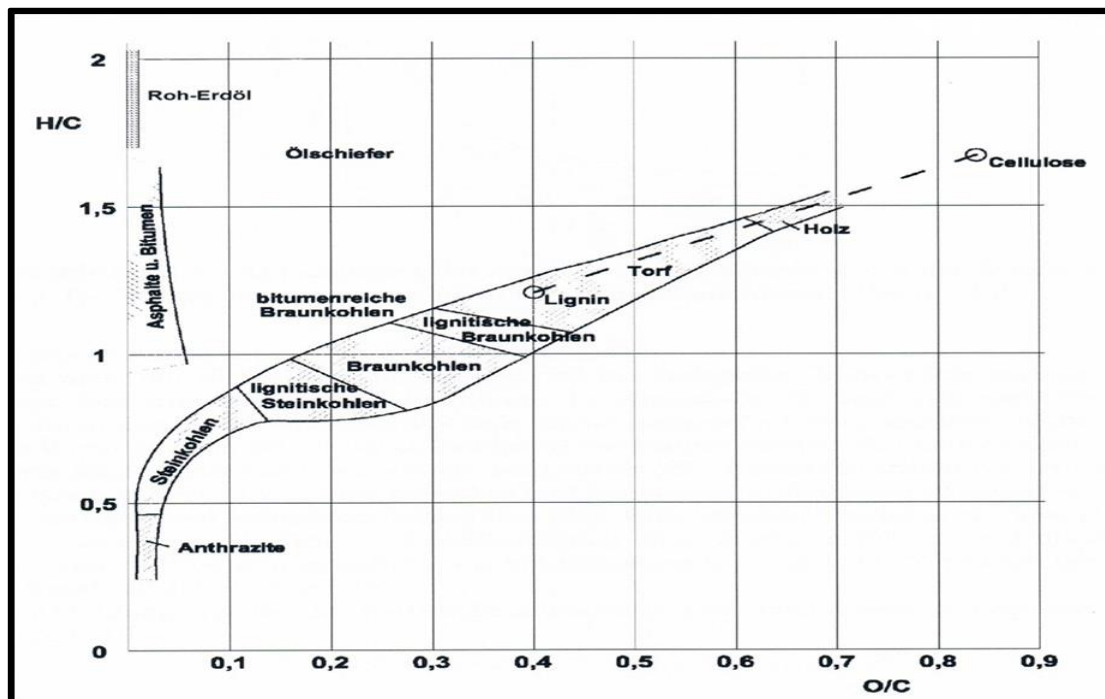


Abbildung 3: Van-Krevelen-Diagramm (Behrendt, 2006)

Auf dem Prozess der natürlichen Karbonisierung beruht der Prozess der Hydrothermalen Karbonisierung. Der Begriff „Karbonisierung“ (engl. „carbonization“) bezeichnet die Anreicherung von Kohlenstoff (Freitag, 2011). Die hydrothermalen Methoden wandeln Suspensionen aus Biomasse und Wasser direkt unter einem hohen Druck und bei hoher Temperatur in gasförmige, flüssige und feste Produkte um. Hydrothermale Verfahren können unter Sauerstoffausschluss organische Abfälle in Gase (Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan), Öle und Kohle umwandeln. Die eingestellten Prozessparameter beim hydrothermalen Verfahren bestimmen die Zusammensetzung sowie Verhältnisse der Zielprodukte. Die hydrothermalen Biomasseprozesse werden unterteilt in Hydrothermale Verflüssigung, Hydrothermale Vergasung und Hydrothermale Karbonisierung (Gao et al., 2011).

Jedoch dauert die Hydrothermale Karbonisierung nicht wie in der Natur Millionen Jahre, sondern nur ca. 12 Stunden. Wie auch bei dem in der Natur vorkommenden Prozess ist die HTC eine komplexe Reaktion, die nicht vollständig aufgeklärt ist. Die

Hydrothermale Karbonisierung ist ein vielversprechendes Verfahren, um kohlenstoffreiche Produkte für vielfältige Anwendungen, z.B. als Ersatz für fossile Kohle in Kraftwerken, herzustellen. Im Jahr 2006 schlägt der Chemiker Markus Antonietti, Direktor am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam, ein Verfahren für die Herstellung eines kohleähnlichen Produkts aus Biomasse vor (Antonietti, 2006).

Seit diesem Zeitpunkt gerät das Verfahren in den Fokus einer möglichen Anwendung zur energetischen und stofflichen Verwertung von Biomasse-Reststoffen. Forschungsaktivitäten mit Bezug zum Feststoffprodukt (Hydrokohle) sind in den vergangenen Jahren intensiv vorangetrieben worden. Es ist dabei herausgefunden worden, dass man via HTC nano- und mikrometergroße Kohlenstoffpartikel mit bestimmten Eigenschaften erzeugen kann, wie z.B. hohem Brennwert sowie hoher thermischer und chemischer Stabilität kombiniert mit einer äußerst hohen Adsorptionskapazität (Mumme et al., 2011).

Die Einfachheit des HTC-Ansatzes stellt ein sinnvolles Werkzeug zur Synthese von Kohlenstoffmaterialien mit der Möglichkeit der Einstellung der Produktmorphologie, Stabilität und Oberflächenfunktionalitäten dar. Die HTC von Glucose bei 180-200 °C führt zur Ausbildung amorpher, nichtporöser Kohlenstoff-Mikrosphären, die aus einem großen Polyfuran-Netzwerk mit Oberflächen-Sauerstoffgruppen (Funktionelle Gruppen: Hydroxyl-Gruppen u. Carboxylgruppen) bestehen (Wohlgemuth et al., 2012). Das Verfahren wird als CO₂-neutral und als leicht durchführbar angesehen. Es ermöglicht die Produktion höherwertiger Brennstoffe und nanostrukturierter Materialien. Als Substrate können Bioabfälle von Agrar-, Energie- und Nahrungsmittelproduzenten verwendet werden. Als Beispiele können die Karbonisierungen von Heu, Stroh oder Maisabfällen genannt werden. Außerdem ist die HTC eine einfache Möglichkeit, den in Abfällen enthaltenen organischen Kohlenstoff zu immobilisieren und damit die Entstehung von CO₂ zu unterbinden (Glasner et al., 2011).

3.1.2 Prozessverlauf und Reaktionsparameter

Die Hydrothermale Karbonisierung kann als thermochemischer Prozess zur Umwandlung organischer Abfälle in kohlenstoffreiche Produkte beschrieben werden. Typische Bedingungen der Hydrothermalen Karbonisierung sind Temperaturen von 180-250 °C, hohe Drücke (10-25 bar) sowie die Anwesenheit von flüssigem Wasser. Ein wesentlicher Vorteil der Hydrothermalen Karbonisierung besteht darin, dass nasse Edukte ohne Vortrocknung eingesetzt werden können (Libra et al., 2011). Das Wasser fungiert als Lösungsmittel und als Reaktand (Matsumura & Chuntanapum, 2009).

Bei der HTC wird ein Gemisch aus Biomasse und Wasser in einem druckfesten Behälter für 12-24 h erhitzt. Am Ende der Reaktion liegt ein Schlamm aus feinen Kohlepartikeln vor, der getrocknet und als Brennstoff eingesetzt werden kann. Während der Reaktion kommt es zur Gasbildung. Das entstehende Gas besteht zum größten Teil aus Kohlenstoffdioxid, in geringeren Mengen auch aus Kohlenstoffmonoxid und Methan. Bei Biomasse, welche eine feste Struktur hat, wie z.B. Holzspan, bleibt die Struktur erhalten. Dies weist darauf hin, dass bei der Reaktion hauptsächlich Wasser abgespalten wird (Glasner et al., 2011).

Der Prozess der Hydrothermalen Karbonisierung kann in drei Abschnitte aufgeteilt werden. Dies sind Aufheizphase, die Reaktion und die Abkühlphase, wie in Tabelle 2 aufgezeigt wird. Angegeben sind die Temperatur T_i des Reaktionsgemisches in der Phase i sowie die Dauer t_i der Phase i.

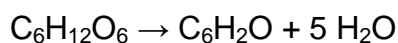
Tabelle 2: Aufteilung des Prozesses der HTC in drei Phasen

Phase i	Beschreibung	T_i [°C]	t_i [h]
1	Aufheizphase	20→180-240	1-2
2	Reaktion	180-240	0-48
3	Abkühlzeit	180-240→40	1

Nachdem die Biomasse auf eine gewisse Temperatur erhitzt ist, setzt die exotherme Reaktion ein. Man muss natürlich bei dieser Aufteilung auch berücksichtigen, dass die HTC-Reaktion zum Teil schon in der Aufheizphase beginnt.

Um das Verhältnis der Mengen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff abzuschätzen, wird eine stark vereinfachte Reaktionsgleichung angegeben (Antonietti, 2006):

Formel 1: Umwandlung Glucose in Kohle



Diese Reaktion hat eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -1105 \text{ kJ/mol}$. Diese macht ca. einen Anteil von 1/3 der 3240 kJ/mol von Biomasse ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) aus (Antonietti, 2006). Für die Biomasse wird die Formel der Hexosen und für Braunkohle $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Das Molekül $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ gibt es in dieser Form nicht, aber die Summenformel gibt das ungefähre Mengenverhältnis an. Hierbei wird außerdem deutlich, dass Kohle auch als Kohlenstoff mit resthaftendem Wasser bezeichnet werden kann. Als Nebenprodukte entstehen Wasser und Wärme. Tatsächlich könnte die Struktur aussehen, wie in Abb. 4 gezeigt.

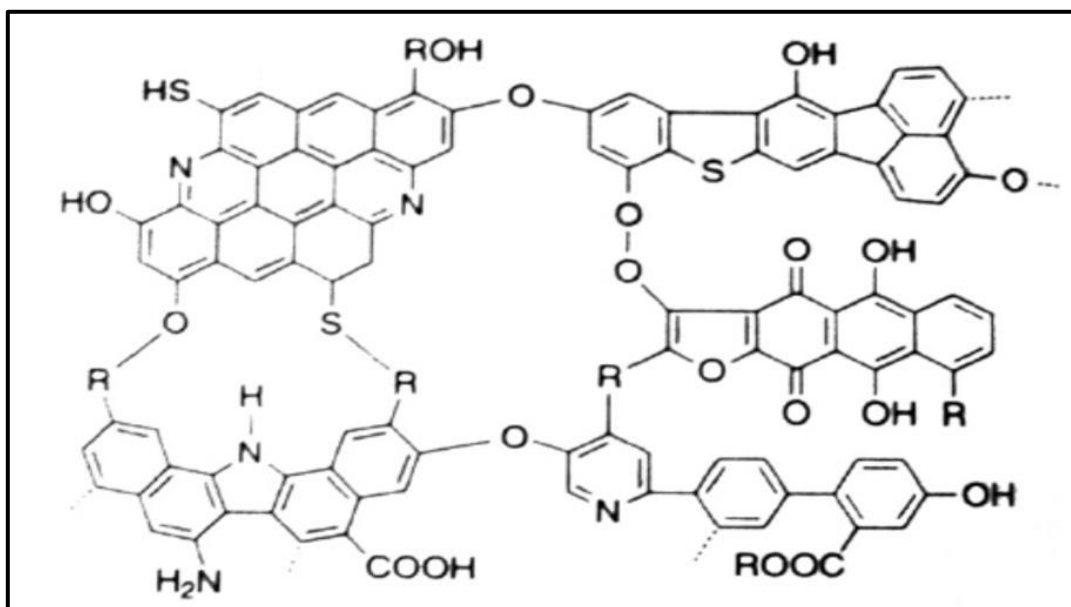


Abbildung 4: Mögliche chemische Struktur eines Kohlemoleküls (Bearn et al., 2006)

Für die Phase 2 wird ein Temperaturmaximum durch die freiwerdende Wärmemenge erwartet. Infolge der Polymerisation wird ein Produkt, welches immer mehr mit Kohlenstoff angereichert ist, gebildet. Durch die Dauer des Prozesses entscheidet sich der Inkohlungsgrad des Produktes. Je nach Biomasse und Reaktionstemperatur dauert es etwa 4 bis 10 Stunden bis Braunkohle erhalten wird (Greve, 2009). Bei kürzeren Prozesszeiten entstehen flüssige Zwischenprodukte, aus denen man durch Isolierung möglicherweise Chemikalien gewinnen kann. In Phase 3 muss das gesamte Reaktionsgemisch abgekühlt werden.

Jede Form von Biomasse, sowohl Abfälle als auch Energiepflanzen und pflanzliche Reste (biogene Reststoffe), finden als Ausgangsmaterial Verwendung für die HTC. Die Reaktion soll unter schwach sauren Bedingungen ablaufen (pH-Wert: 5), da sonst andere chemische Reaktionen auftreten (Funke & Ziegler, 2010). Hydrothermale Karbonisierungen im basischen Milieu begünstigen die Bildung flüssiger und gasförmiger Produkte, sodass die Kohlebildung unterdrückt wird (Berl & Schmidt, 1932).

Die Art der Biomasse als Ausgangsmaterial hat Auswirkungen auf das Produkt, dessen Eigenschaften und auf den Prozess selbst. Es können je nach Edukt bei der Zersetzung kleine Mengen an Gasen wie CO_2 und CH_4 entstehen, durch welche sich der Druck im gesamten System erhöht (Behrendt, 2006).

Die Dauer des Prozesses hängt ebenfalls vom Edukt ab, da sich verschiedene Ausgangsmaterialien unter den gleichen thermischen Reaktionsbedingungen unterschiedlich schnell zersetzen. Auf die Prozessdauer, den Druck und die Gasentwicklungen hat die Temperatur einen starken Einfluss. Höhere Reaktionstemperaturen führen zu einem höheren Reaktordruck sowie zu einer stärkeren Gasentwicklung.

Es ist ein Mindestdruck nötig, um das Wasser in dieser Reaktion flüssig zu halten. Dieser baut sich in einem geschlossenen System unter dem Einfluss der Temperatur selbst auf (Sättigungsdampfdruck). In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit dieses Druckes von der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich bei steigender Temperatur der Druck ab ca. 150 °C rasch erhöht. Es wird eine Temperatur von 180

°C benötigt, um eine chemische Reaktion einzuleiten (Titirici et al., 2007). Überhalb von 250 °C sind stärkere Gasentwicklungen möglich, welche den Druck in dem geschlossenen System erheblich erhöhen (Berl & Schmidt, 1931) (Srokol et al., 2004).

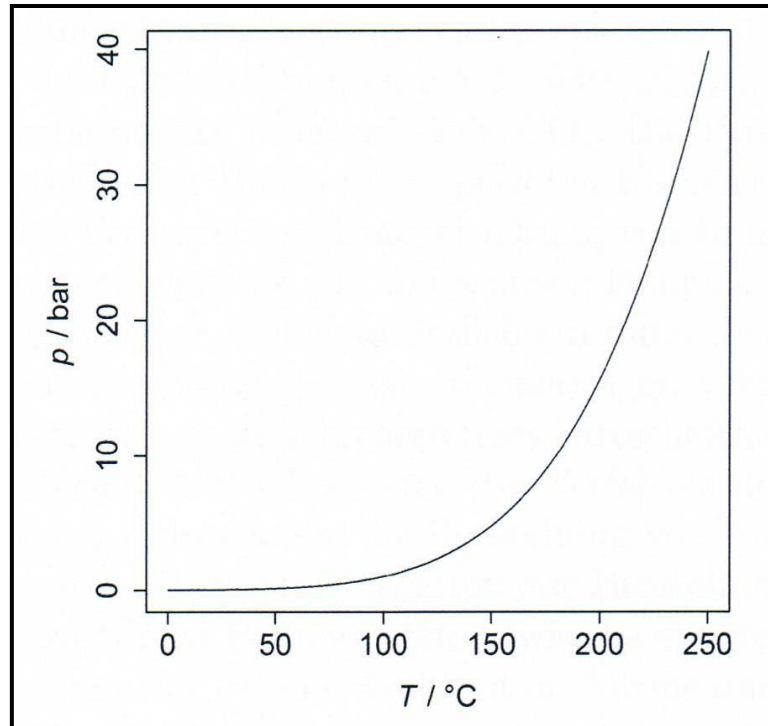


Abbildung 5: Sättigungsdampfdruckkurve von Wasser (Website: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>, 15.06.2011)

Es gibt neben den beiden oben genannten Einflüssen, Temperatur und Art der Biomasse, noch einen weiteren Parameter, welcher bedeutenden Einfluss auf die Dauer der Reaktion hat: Die Feststoffkonzentration; beschrieben durch den prozentualen Anteil an Biomasse im Reaktionsgemisch mit Wasser. Zudem ist vom Wasseranteil des Reaktionsgemisches abhängig, wie stark die Temperaturerhöhung durch die Reaktion selbst ist. Ein hoher Wasseranteil verringert die Feststoff- und Energieausbeute (Erlach et al., 2012).

3.2 HTC von verschiedenen Substraten

3.2.1 Karbonisierung von Cellulose

Das Polysaccharid Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) ist die Gerüstsubstanz aller Pflanzenzellen. Sie ist somit das Hauptprodukt der pflanzlichen Biosynthese und damit das am häufigsten vorkommende Biopolymer. Cellulose wird aufgrund ihrer definierten Struktur am häufigsten als Modellsubstanz für die Hydrothermale Karbonisierung eingesetzt (Liebeck et al., 2013). Für die Industrie ist Cellulose einer der wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe. Cellulose und ihre Derivate finden z.B. als Faserstoffe, Hilfs- und Werkstoffe in der Technik, aber auch als Emulgatoren und Verdicker in der Lebensmittelindustrie Verwendung.

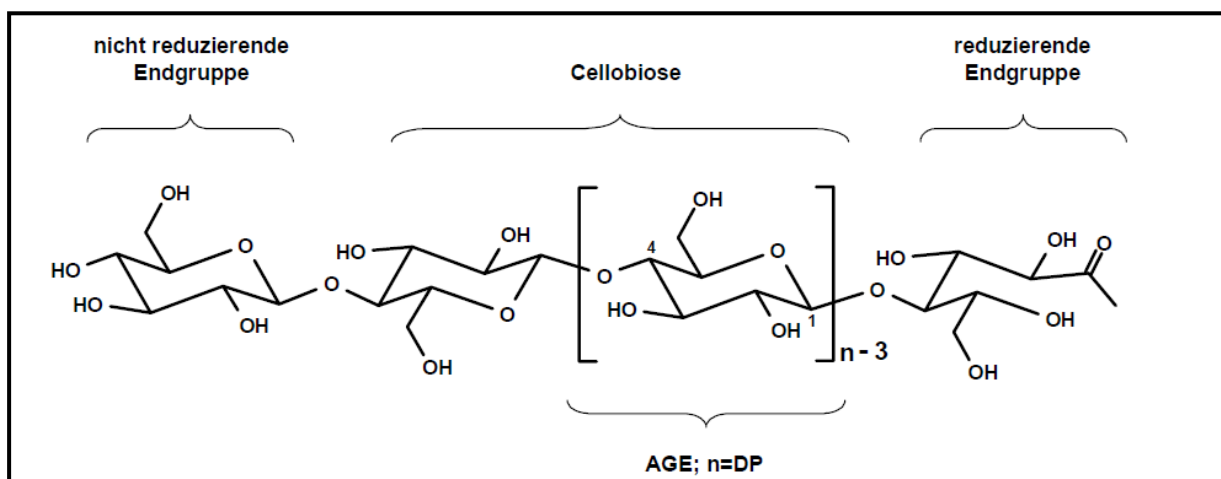


Abbildung 6: Molekulare Struktur von Cellulose (Peters, 2004)

Der molekulare Aufbau (siehe Abb. 6) von Cellulose besteht aus β -(1,4)-glykosidisch verknüpften D-Glucosemolekülen. Derart aufgebaute Polymere bestehen aus einer linearen, unverzweigten Molekülkette mit unterscheidbaren Endgruppen. Die Anhydroglucose-Einheiten (AGE) sind abwechselnd um 180° gedreht. Eigenschaften wie Kristallinität und Löslichkeit können mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülsträngen begründet werden (Peters, 2004). Durch säurekatalysierte Hydrolysereaktionen kann die Cellulose in interessante Chemikalien umgewandelt werden (Girisuta et al., 2007).

In den zurückliegenden Jahren wurde die HTC von Cellulose als Modellreaktion zur Ermittlung kinetischer Daten und möglicher Reaktionsmechanismen durch viele internationale Forschungsgruppen untersucht. Die Cellulose wird zudem auch als Kohlenstoff-Precursor zur Herstellung von Kohlenstoff-Mikrokugeln eingesetzt (Liang et al., 2011) (Sevilla & Fuertes, 2009). Cellulose kann als HTC-Substrat infolge der Agglomeration von Intermediatmolekülen Kohlekügelchen (Nanosphären) im Bereich von 200-400 nm ausbilden (Mumme et al., 2011).

Für wissenschaftliche Versuchsreihen wird hauptsächlich mikrokristalline Cellulose eingesetzt. Mikrokristalline Cellulose wurde von Gao et al. (2011) für 4 Stunden bei 220°C karbonisiert. Um Aussagen zur Karbonisierung treffen zu können, wurden die Kohlenstoff-Gehalte wie auch die Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte vor und nach der Reaktion miteinander verglichen (Edukt C: 43%; H: 9%; O: 43%). Neben der Elementaranalyse wird der Bestimmung der Feststoffausbeute eine hohe Bedeutung gegeben. Sie ist definiert als Masse Kohle dividiert durch die Masse an Eduktcellulose (Angabe in Prozent; Bezug auf die jeweilige Trockenmasse bei 105°C). Nach den 4 Stunden Reaktionszeit bei 220°C wird eine Feststoffausbeute von 48% sowie ein erhöhter Kohlenstoffgehalt (Produkt C: 49,6%; H: 6%; O: 44,73%) erhalten. Der Anstieg des Kohlenstoffgehaltes ist aber nicht hoch, was an der kurzen Reaktionszeit liegen kann.

In einer weiteren Publikation beschreiben Gao et al. (2012) die Hydrothermale Karbonisierung von Cellulose. 8 g Cellulose wurden mit 110 g deionisiertem Wasser für eine Reaktionszeit von 0,5 h umgesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C kann kein signifikanter Anstieg des Kohlenstoffgehaltes beobachtet werden (Produkt C: 44,5%; H: 6,3%; O: 49,1%), was mit einer zu niedrig gewählten Reaktionszeit und Temperatur begründet werden kann. Ab 250°C kommt es zu einem erheblichen Anstieg des Kohlenstoffgehalts, wobei der Wasserstoff- und der Sauerstoffgehalt abnimmt (Produkt C: 69,9%; H: 4,1%; O: 25,9%).

Cellulose als Einsatzgemisch mit Wasser und Zitronensäure zeigte in einer Versuchsreihe von Mumme et al. (2011) bei 190°C keine ersichtliche Karbonisierung, wobei sich dies ab Reaktionstemperaturen von 230°C ändert. Die bei 230°C und

270°C synthetisierten Hydrokohlen weisen Kohlenstoff-Gehalte im Bereich von 63-76% auf.

Die Hydrothermale Karbonisierung von Cellulose wurde auch von Sevilla und Fuertes (2009) untersucht. Etwa 2-16 g Cellulose wird mit 50 mL Wasser vermengt und anschließend bei 200-250°C für 2-4 h Reaktionszeit umgesetzt. Die Resultate der Elementaranalysen sowie der Feststoffausbeuten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Literaturdaten der HTC von Cellulose (Sevilla & Fuertes, 2009)

Probe	T [°C]	c [g/L]	t [h]	C-Gehalt	H-Gehalt	Feststoff- ausbeute
Cellulose				44,44%	6,17%	
1	230	40	4	71,35%	4,34%	33,5%
2	250	40	4	72,52%	4,36%	36,5%
3	250	40	2	71,51%	4,30%	34,0%

Die hydrothermale Umwandlung von Cellulose beginnt erst bei 220°C (Lu et al., 2013) (Sevilla & Fuertes, 2009). Dieser Effekt wird anhand der mikrokristallinen Struktur von Cellulose begründet. Die starke Widerstandsfähigkeit der Cellulose gegen die thermische Umwandlung wird auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Glucoseeinheiten zurückgeführt.

Anhand dieser Ergebnisse entwickelten Sevilla und Fuertes (2009) ein Reaktionsschema, bei dem zunächst die Hydrolyse von Cellulose in kleinere Fragmente bis hin zur Glucose erfolgt (siehe Abb. 7). Neben Isomerisierungsreaktionen von Glucose zu Fructose kommt es auch zu Zersetzungsreaktionen und zur Bildung von Säuren wie Essigsäure und Propionsäure (siehe Abb. 8). Ausgehend von den beiden Monosacchariden Glucose und Fructose bilden sich durch Dehydratisierungs- und Retroaldol-Reaktionen HMF, Furfural und 2,4-Dihydroxyphenol. Durch weitere Dehydratisierungen und Aldolkondensationen kommt es zur Bildung immer größerer Polymere, die sich nach Überschreiten der kritischen Keimbildungskonzentration als Feststoff abscheiden (Liebeck et al., 2013).

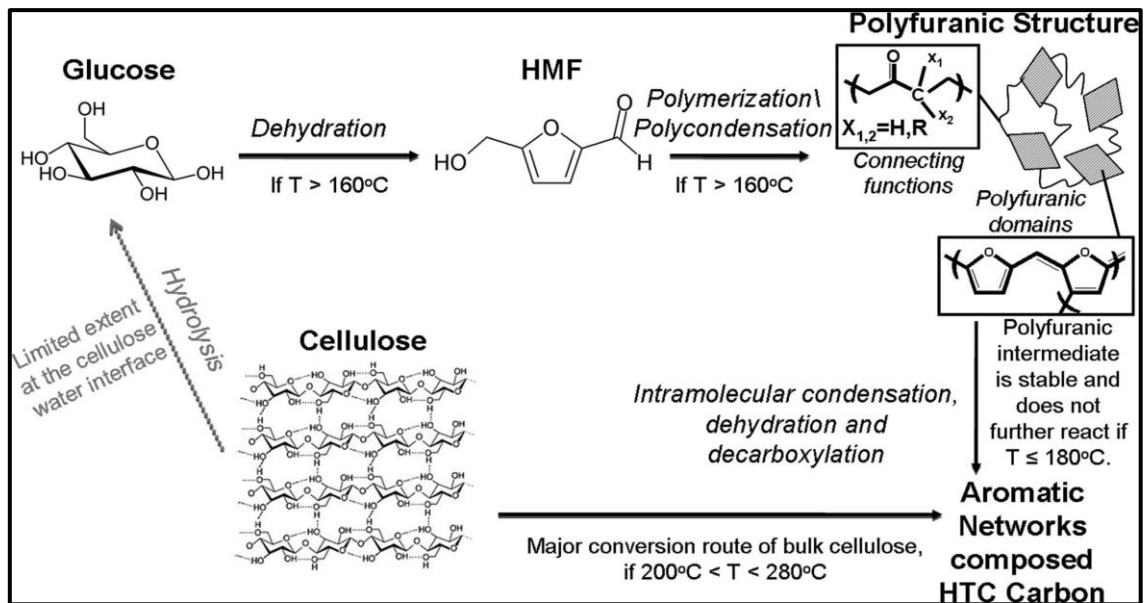


Abbildung 7: Vorgeschlagener Mechanismus für die HTC von Cellulose (Falco et al., 2011)

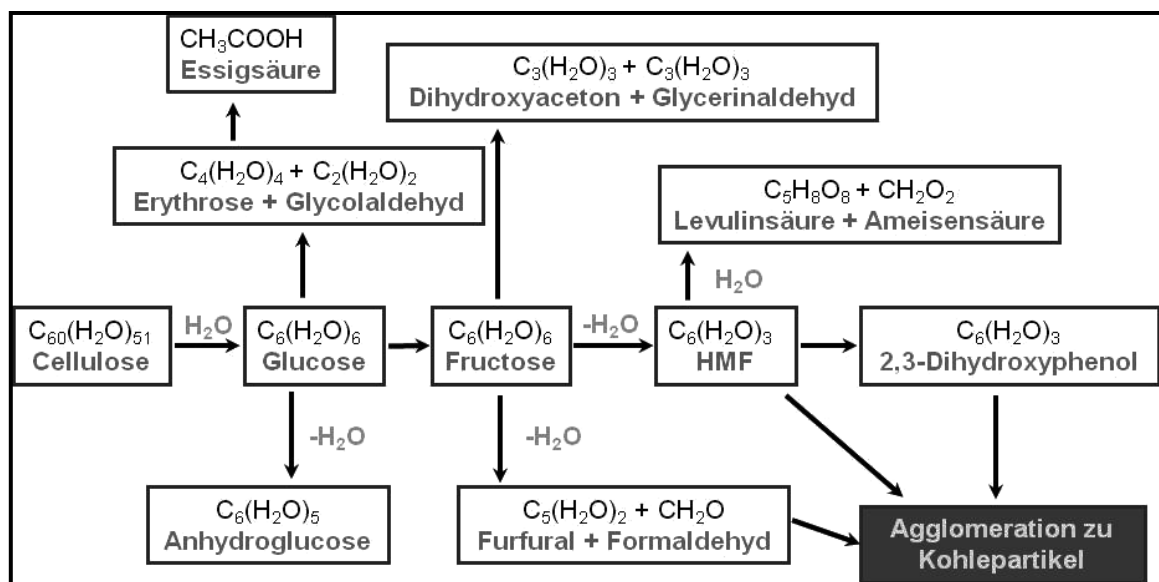


Abbildung 8: Vorgeschlagener Mechanismus für die HTC von Cellulose (Liebeck et al., 2013)

Über die genaue Reaktionsfolge von der Cellulose bis hin zum kohleartigen Endprodukt findet man in der Literatur verschiedenste Ansätze. Sasaki et al. (1998) vermuteten, dass die Cellulose zunächst durch Hydrolyse in Glucose überführt wird. Die Hydrolyse unter Einfluss von Säuren verläuft mit einer höheren Geschwindigkeit (Camacho et al., 1996). Anschließend wird die Glucose infolge einer Dehydratisierung in 5-Hydroxymethylfurfural umgewandelt. Aus 5-Hydroxymethylfurfural entste-

hen durch Folgereaktionen Lävulinsäure und Ameisensäure (Girisuta et al., 2007) (Ma et al., 2012).

Vereinfacht wird angenommen, dass die Bildung der Hydrokohlen über 2 Reaktionsschritte verläuft. Nach der Dehydratisierung des Kohlenhydratmoleküls in ein Furan-ähnliches Molekül, folgt im 2. Schritt die Polymerisation jener Moleküle und darauf folgend die Karbonisierung (Liang et al., 2011) (Titirici et al., 2008).

3.2.2 Karbonisierung von Lignin

Lignin ist ein Polymer aus vernetzten und verzweigten aromatischen Monomeren mit Phenylpropyleinheiten. Charakteristisch ist zudem die Anwesenheit diverser funktioneller Gruppen: Hydroxyl-, Methoxy- und Carbonylgruppen (Pinkowska et al., 2012). Lignin (lat. Lignum = Holz) wird bei der Verholzung pflanzlicher Gewebe gebildet und gehört neben Cellulose und Hemicellulose zu den drei Hauptbestandteilen pflanzlicher Biomasse (Ebert, 1993) (Fang et al., 2008). Es ist das zweithäufigste natürlich vorkommende Biopolymer der Erde nach Cellulose. In der Biomasse wirkt Lignin als Bindemittel und hält Cellulose- und Hemicellulose-Mikrofasern durch Lignin-Kohlenhydratkomplexe und Wasserstoffbrückenbindungen zusammen. Dabei bestehen, abhängig von der Art der Biomasse, 10 - 30 % der Trockenmasse aus Lignin (Gonugunta, 2012).

Lignin stellt eine komplexe hochmolekulare Verbindung dar, die sich aus den 3 Basisbausteinen (Monomeren) p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol zusammensetzt (siehe Abb. 9). Diese Grundbausteine sind zu über 2/3 durch C-O-C-Bindungen und der Rest ist durch C-C-Bindungen miteinander verknüpft (Fang et al., 2008).

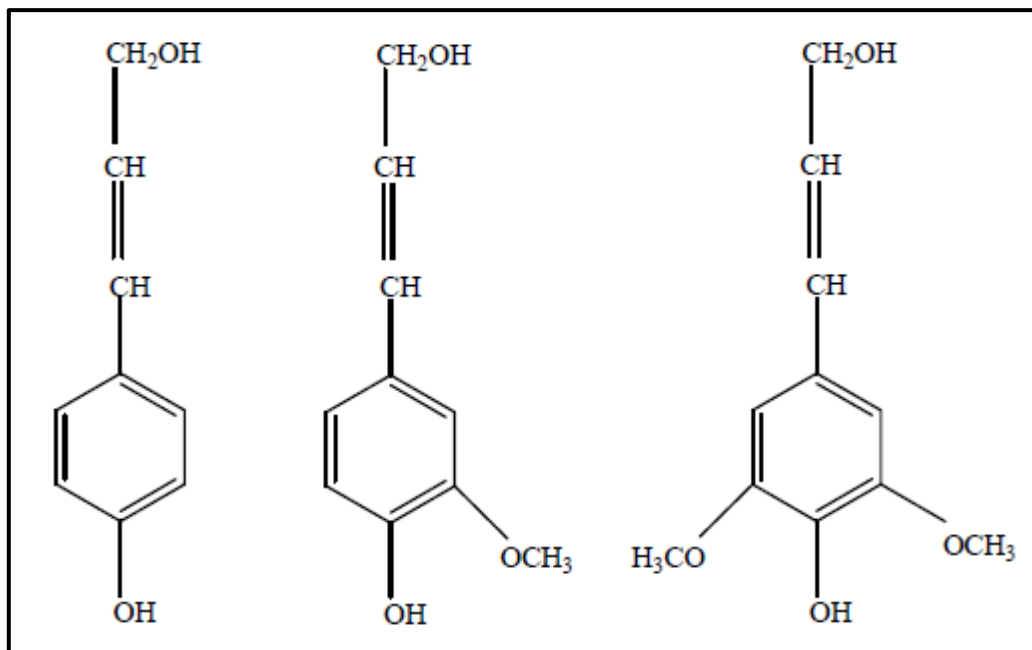


Abbildung 9: Monomere Grundbausteine von Lignin; p-Cumarylalcohol (links), Coniferylalcohol (mitte) u. Sinapylalcohol (rechts) (Gonugunta, 2012)

Je nach Biomasseart variieren die Anteile dieser Monomere und sie sind miteinander verknüpft, u.a. durch Arylether- oder Biphenylverknüpfungen, zu einem 3D-Polymernetzwerk (siehe Abb. 10) (Carrier et al., 2012).

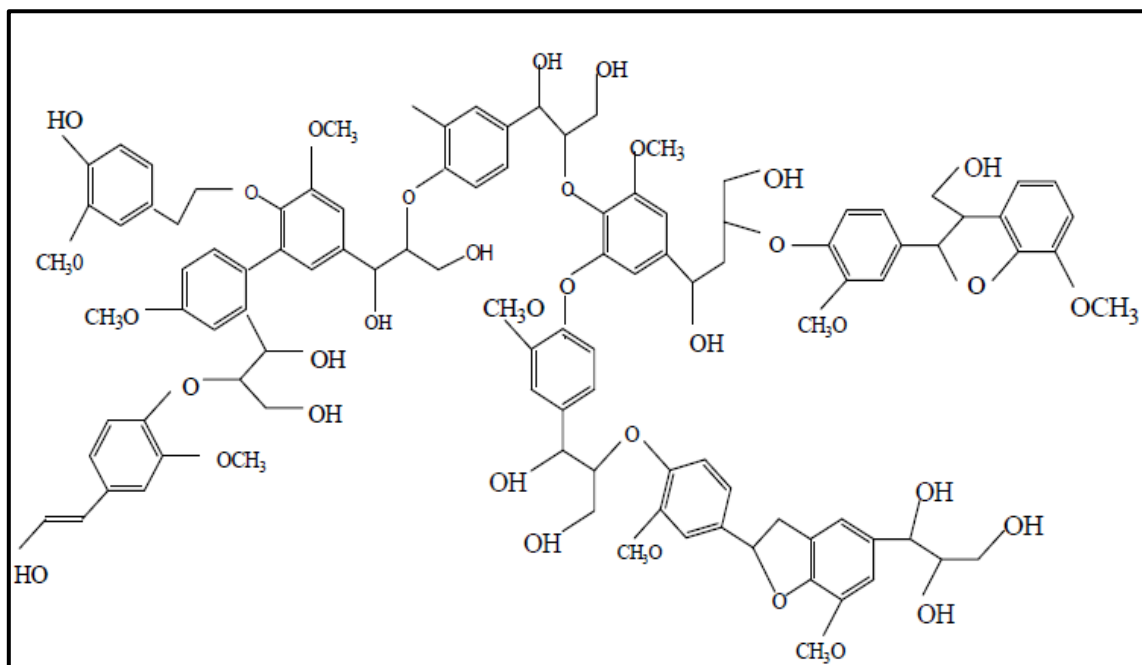


Abbildung 10: Beispiel einer Lignin-Struktur (Gonugunta, 2012)

Tropsch und von Philippovitch (Fuchs, 1926) fanden beim Vergleich der künstlichen Inkohlung von Lignin mit Cellulose und Holz in Gegenwart von Wasser neben wasserunlöslichen Inkohlungsprodukten auch erhebliche Mengen an wasserlöslichen Abbauprodukten sowie flüchtigen sauren und neutralen Verbindungen. Je 5 g Cellulose, Lignin und Holz sind mit je 100 g Wasser in einem kupfernen Autoklaven erhitzt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Auch bei anderen Versuchen werden aus Cellulose nur etwa 30% an Inkohlungsprodukten erhalten, dagegen auch viel Gas sowie erhebliche Mengen wasserlöslicher Produkte. Aus dem Lignin entstehen dagegen weit größere Mengen kohligen Rückstandes, weniger Gas und sehr wenig wasserlösliche Produkte. Holz steht zwischen beiden in der Mitte.

Tabelle 4: Vergleich der Feststoffausbeuten von Lignin mit Cellulose und Holz (Fuchs, 1926)

Substrat	Temperatur [°C]	Feststoffausbeute [%]
Cellulose	250	27,4
Holz	250	39,6
Lignin	250	77,7
Cellulose	300	24,8
Lignin	300	63,2

Bedenkt man, dass die Cellulose weit höher oxidiert ist als das Lignin, so erscheinen die Resultate selbstverständlich (Fuchs, 1926). Regmi et al. (2012) beschreiben, dass Lignin während des HTC-Prozesses depolymerisiert. Dadurch entstehen niedermolekulare Fragmente mit sehr reaktiven funktionellen Gruppen (u.a. Phenole). Aus der Spaltung der Kohlenhydrate entstehende organische Säuren reagieren mit diesen niedermolekularen Fragmenten infolge einer Kondensation zu hochmolekularen, wasserunlöslichen Fragmenten.

Die hydrothermalen Karbonisierungsprodukte des Lignins sind polyaromatischer und phenolischer Natur. Lignin ist ein phenolisches Polymer und der Hauptteil der Lignin-Fragmente ist unlöslich in der wässrigen Phase, wenn die hydrothermale Temperatur nicht hoch genug ist. Jedoch löst sich eine Fraktion des Lignins in Wasser bei ca. 200°C heraus. Die nichtgelösten Lignin-Fragmente reagieren infolge einer heteroge-

nen Pyrolyse zu einer polyaromatischen Hydrokohle, wobei die löslichen Lignin-Fragmente eine Hydrothermale Karbonisierung ausführen. Infolge der Hydrolyse bilden sich aus den Lignin-Fragmenten Phenole und durch anschließende Polymerisation dieser Intermediate phenolische Hydrokohle (siehe Abb. 11) (Kang et al., 2012).

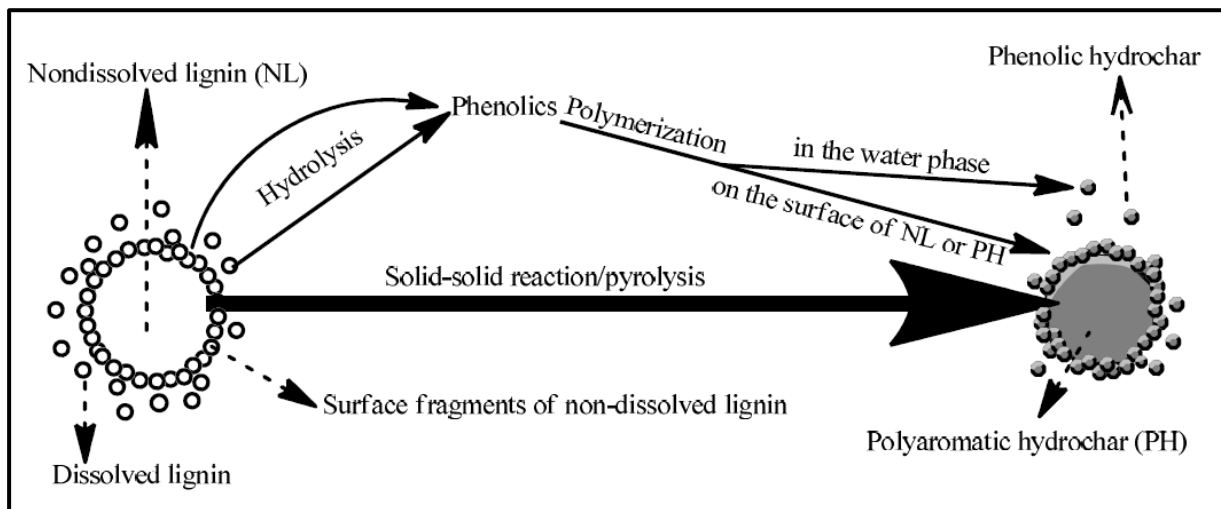


Abbildung 11: Möglicher Mechanismus der HTC von Lignin (Kang et al., 2012)

Des Weiteren begünstigen hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten die Polymerisation und Karbonisierung von Monophenolen. Daher werden bei der HTC von Lignin hohe Feststoffausbeuten erhalten (Kang et al., 2013). Die polyaromatische Hydrokohle ist wasserunlöslich und hat eine andere Struktur, als die phenolische Hydrokohle. Die phenolische Hydrokohle wird durch eine Ausfällung in der wässrigen Phase gebildet (Fang et al., 2008).

Die Kondensationsreaktionen der Ligninspaltprodukte führen zur Ausbildung unlöslicher Hydrokohle bei höheren Temperaturen. Die Ausbeute an Hydrokohle nimmt aber bei weiterem Temperaturanstieg ab, da durch Spaltung hydrothormaler Produkte vermehrt Gase und Flüssigkeiten gebildet werden (Kang et al., 2012).

In der Tabelle 5 sind die Literaturdaten zur HTC von Lignin zusammengefasst.

Tabelle 5: Literaturdaten zur HTC von Lignin a: (Kruse et al., 2011), b: (Kang et al., 2012)

Temperatur [°C]	Dauer [h]	Brennwert [MJ/Kg]	Feststoffausbeute [%]	Kohlenstoffgehalt [%]
Werte nach [a]				
220	4	36,4	-	75,1
	17	36,6	-	76,1
250	4	31,8	-	76,6
	17	33,3	-	78,9
Lignin		26,1	-	66,0
Werte nach [b]				
225	20	24,41	ca. 60	63,95
245	20	26,93	ca. 55	66,15
Lignin		18,59	-	45,36

3.2.3 Karbonisierung von Hemicellulose

Hemicellulose besteht aus verzweigten Ketten von Zuckern, deren Einheiten hauptsächlich aus Xylose und Arabinose bestehen. Daher ist die Verwendung von Xylose als Modellsubstanz für Hemicellulose berechtigt. Innerhalb einer realen Biomasse ist die Hemicellulose durch kovalente Bindungen verknüpft mit Lignin und Cellulose. Aufgrund der geringen Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen kann die Hemicellulose leichter aus der Biomasse herausgelöst werden, als z.B. die kristalline Cellulose (Jacobsen & Wyman, 2000).

Quicker (2012) beschreibt die HTC von Xylan (Polysaccharid der Xylose). Dabei vergleicht Quicker (2012) die Hydrokohleausbeuten mit denen der HTC von Cellulose mit der Hemicellulose Xylan und kommt zu folgender Aussage: „Da Hemicellulosen früher zersetzt werden, liegt die Kohleausbeute bei Einsatz von Xylan (180-230°C) unter 10 Ma.-%. Cellulose ist bei den eingestellten Temperaturen noch recht stabil und zeigt eine Kohleausbeute von 70 Ma.-% (180-230°C)“.

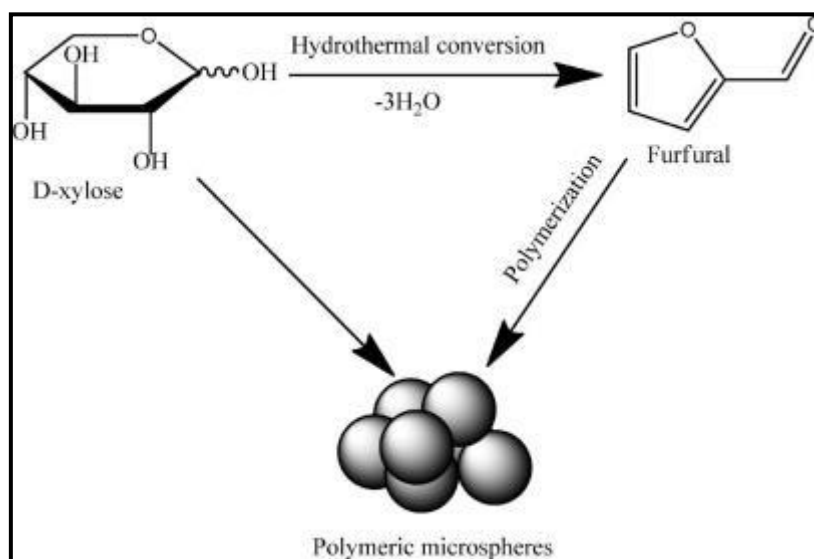


Abbildung 12: Bildungsmechanismus der HTC-Kohle ausgehend von D-Xylose (Kang et al., 2012)

Hemicellulosen werden unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 180-290°C gespalten. Die Anwendung von Temperaturen um 200°C löst zunächst die Hemicellulose auf und führt zu deren Spaltung in Xylose. Anschließend werden die Xylosen in Furfurale sowie andere Komponenten gespalten (Ramsurn & Gupta, 2012).

Der Karbonisierungsmechanismus zur Ausbildung von Hydrokohle ausgehend von D-Xylose sieht als Kernintermediat Furfural vor. Furfural ist das Hauptprodukt ausgehend von D-Xylose in der Flüssigphase, welches durch Dehydratisierung von D-Xylose gebildet wird. Infolge der Polymerisation von Furfural-Molekülen kann es zu einer Kohlepartikelbildung kommen. Der Bildungsweg der Hydrokohlen ausgehend von D-Xylose ist in Abb. 12 dargestellt (Kang et al., 2012).

Das Glucosemolekül scheint aber besser geeignet zu sein für den Karbonisierungsprozess als das Xylosemolekül, da das Dehydratisierungsprodukt der Xylose (Furfural) weniger reaktiv ist in Bezug auf Polykondensationsreaktionen. Dies liegt am stabilisierenden Effekt des aromatischen Ringes und der Carbonyl-Funktion im Furan-Molekül (Ryu et al., 2010). Literaturdaten zur HTC von Xylose sind in der Tabelle 6 zusammengetragen.

Tabelle 6: Literaturdaten zur HTC von Xylose a: (Kang et al., 2012), b: (Titirici et al., 2008)

Temperatur [°C]	Dauer [h]	Brennwert [MJ/Kg]	Feststoffausbeute [%]	Kohlenstoffgehalt [%]
Werte nach [a]				
225	20	26,69	ca. 52	68,65
245	20	27,64	ca. 50	69,78
D-Xylose		15,54	-	39,88
Werte nach [b]				
180	24			68,58

3.2.4 Karbonisierung von realen Biomassen

Die Hauptbestandteile von pflanzlicher Biomasse sind Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Fette/Öle und Proteine. Die Bestandteile der Biomasse müssen bei einer kinetischen Betrachtung berücksichtigt werden (siehe Abb. 13) (Liebeck et al., 2013).



Abbildung 13: Aufbau der Biomasse aus verschiedenen Modellkomponenten (Liebeck et al., 2013)

Biomasse ist ein vielversprechendes Ausgangsmaterial, da es billig, weitläufig verfügbar und umweltfreundlich ist (Li et al., 2012). Neben Cellulose beinhaltet Biomasse auch Hemicellulose, die ein verzweigtes Polymer aus Xylose-Monomeren neben weiteren C₅- und C₆-Zuckern darstellt. Die Unterschiede in den strukturellen und chemischen Eigenschaften zwischen Cellulose und Hemicellulose wirken sich auf die

Reaktivität sowie die physikalischen Eigenschaften aus. Hemicellulose wird mit einer höheren Geschwindigkeit in wässriger, saurer Lösung hydrolysiert als Cellulose. Es wird aber partiell auch das Lignin aus der kristallinen Cellulose herausgelöst (Wettstein et al., 2012).

Die Hydrothermale Karbonisierung ist ein komplexes Thema und sie ist noch nicht zu 100% mechanistisch aufgeschlossen. Defizite liegen insbesondere im Verständnis des Mechanismus sowie in der Anwendung des Wissens auf reale Biomassen (Xiao et al., 2012), denn viele Arbeitsgruppen publizieren nur HTC-Experimente mit Modellsubstanzen wie Glucose, Cellulose und Lignin (Mumme et al., 2011). Aus diesem Grund werden aus der Literatur Daten zur HTC von realen Biomassen herausgearbeitet. Dabei wird hauptsächlich auf die in dieser Arbeit eingesetzten Biomassen (Binsen, Laub, Rübenblatt und Schilf) geachtet.

Des Weiteren unterscheiden sich die Publikationen auch in den verwendeten Reaktoren (gerührt/ungerührt, satzweise/kontinuierlich), sodass ein direkter Vergleich nicht immer möglich ist. Reza et al. (2014) arbeiten in ihrer Veröffentlichung mit einem 18,6 L Parr-Rührreaktor zur Bestimmung der Flüssigphasen-Kinetik bei der HTC, während Kruse et al. (2011) nur mit einem 5 mL Druckbehälter Versuche ausführen.

Ein direkter Literaturvergleich bezogen auf die verwendeten Flatter-Binsen (LPM) sowie das Rübenblatt als Ausgangsmaterial ist nicht möglich, da zu diesen Edukten keine Ergebnisse publiziert worden. Vergleichbar mit den Binsen ist wohl eher noch Grün- oder Strauchschnitt. Ramke et al. (2010) publizieren in ihrem DBU-Abschlussbericht Resultate für die Karbonisierung von Grünschnitt, Rasenschnitt und Strauchschnitt. Bei der HTC in einem 25 L-Batchreaktor werden Hydrokohlen mit Kohlenstoffgehalten von ca. 70 % erhalten.

Untersuchungen zu Laub werden dagegen in der Literatur häufiger beschrieben. Ramke et al. (2010) publizieren in ihrem DBU-Abschlussbericht Resultate zur Karbonisierung von Mischlaub. Aber in dieser Studie werden nur 3 Versuche mit Laub durchgeführt. Diese Untersuchungen werden auch in einem 25 L-Batchreaktor aus-

geführt. Hierbei wird Mischlaub von verschiedenen Baumarten, u.a. Eiche, Platane und Buche karbonisiert. Es werden Kohlenstoffgehalte für die Hydrokohlen von ca. 75 % erhalten.

Des Weiteren karbonisiert Stemmann (2013) im Rahmen seiner Dissertation Pappellaub bei 220°C und 4 h, wobei Feststoffausbeuten von ca. 60 % erhalten werden. Der Brennwert des Pappellaubes (18,1 MJ/kg) kann durch die Karbonisierung erhöht werden (220°C/4h: 21,8 MJ/kg).

Titirici et al. (2007) karbonisieren Eichenlaub bei 200°C über 16 h; dabei wird eine Feststoffausbeute von 54,2 % sowie einen Kohlenstoffgehalt der HTC-Kohle von 73 % erhalten.

Durchgeführte Karbonisierungen von Treibsel (mit Schilfrohr) werden in einer Masterarbeit an der HAWK Göttingen veröffentlicht. Diese Karbonisierungen werden von der Firma Artec Biotechnologie GmbH (Bad Königshofen) durchgeführt. Dafür wird das Substrat zunächst auf eine Größe von 0,5 mm vorzerkleinert. In einem Laborautoklav (b.coal 2.0) werden 914 g Treibsel (mit Schilfrohr) mit 537 g Wasser für 8,8 h bei 218°C karbonisiert. Der Kohlenstoffgehalt des Substrates kann dadurch von 41,1% auf 51,5% erhöht werden (Ahlborn, 2011).

Unter hydrothermalen Bedingungen wird bei niedrigen Temperaturen (180 °C) zunächst die Hemicellulose zersetzt und anschließend folgt eine teilweise Lignin-Zersetzung. Die Cellulose dagegen wird erst bei Temperaturen von etwa 230 °C herausgelöst (Liu et al., 2011). Ein vereinfachter Reaktionsmechanismus der HTC von Biomasse sieht zunächst die Dehydratisierung der Glucose mit folgender Polymerisation der Kohlenhydrat-Precursor vor. Neben dem gebildeten Feststoffprodukt bilden sich zudem eine Gasphase sowie eine sehr komplex zusammengesetzte Flüssigphase. Die Zersetzung der Monosaccharide führt zur Ausbildung organischer Substanzen: Durch die Dehydratisierung von Pentosen bildet sich Furfural; Hydroxymethylfurfural ist ein Dehydratisierungsprodukt von Hexosen. Diese Flüssigphasenkomponenten können mittels analytischer Methoden (HPLC) charakterisiert und quantifiziert werden (Titirici et al., 2008) (Walker et al., 2010).

Der Reaktionsmechanismus der hydrothermalen Umwandlung von Biomasse ist komplex. Obwohl nicht alle Reaktionswege und Zwischenprodukte genau bekannt sind, können Aussagen zum Mechanismus der HTC von Biomasse gemacht werden. Die wesentlichen Mechanismen sind Hydrolyse, Dehydratisierung, Decarboxylierung, Polyreaktion (Polymerisation) und Aromatisierung. Diese Reaktionen laufen teilweise parallel und räumlich verbunden ab, so dass eine genaue Unterteilung nicht möglich ist. Wie komplex der Reaktionsmechanismus ist, hängt von der Zusammensetzung der verwendeten Biomasse ab (Funke, 2012).

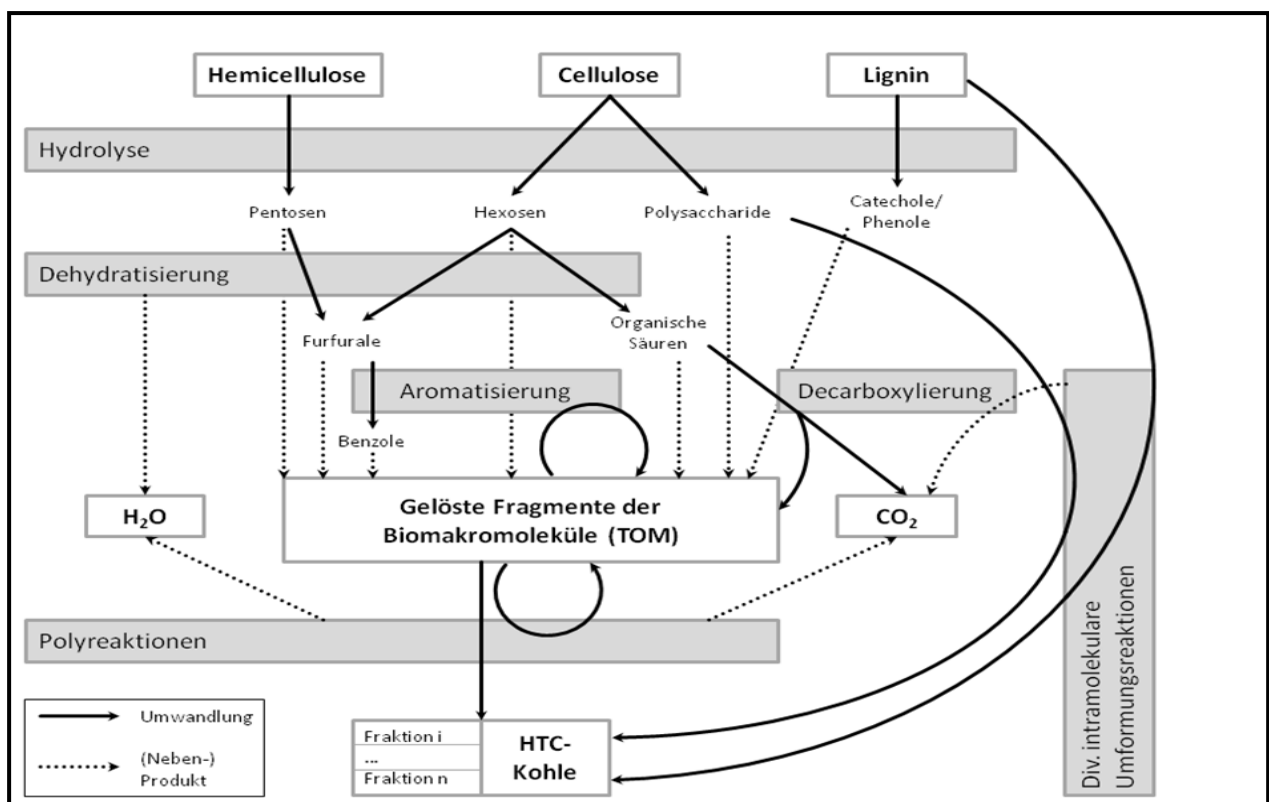


Abbildung 14: Bildung von HTC-Kohle ausgehend von realer Biomasse (Funke, 2012)

In Abb. 14 sind die genannten Reaktionsmechanismen in einer groben Übersicht aufgezeigt. Der erste Schritt besteht in einer Hydrolyse-Reaktion, die die physikalische Struktur der Biomasse größtenteils zerstört. Gleichzeitig werden extrahierbare Substanzen, die in der Regel gut wasserlöslich sind, aus der verwendeten Biomasse herausgelöst. Die gelösten Substanzen unterliegen weiteren Zersetzungsreaktionen wie Dehydratisierung und Decarboxylierung. Parallel finden Polyreaktionen der stark reaktiven Zwischenprodukte (z.B. Hydroxymethylfurfural (HMF) und Fragmente des

Lignins) statt. Die Polyreaktionen sorgen für die Bildung von Huminsäuren, Bitumen („Erdpech“) und unlöslichen Feststoffen, die auskondensieren und in der HTC schließlich die Hydrokohle bilden (Funke, 2012).

Detailreichere Reaktionsmechanismen sind nur für einzelne Edukte, wie Glucose und Cellulose bekannt (Sevilla & Fuertes, 2009). Obwohl die Forschungen zur HTC von Biomasse weiter voranschreiten, ist noch nicht geklärt, ob sämtliche Biomasse in dem erwähnten Mechanismus aufgeschlossen wird. Weiterhin besteht das Problem, dass nicht alle Komponenten der Biomasse umgesetzt werden. Ein Teil der Biomasse bleibt trotz optimierter Reaktionsbedingungen als beständiger Rest zurück. Aufgrund von zahlreichen Ausgangsstoffen und unterschiedlichen Reaktionswegen existiert die Vermutung, dass die Hydrokohle der HTC aus mehreren Fraktionen besteht, die unterschiedliche Eigenschaften besitzen (Funke, 2012).

3.3 Additive für die HTC

3.3.1 Einfluss der Zitronensäure

Ein niedrigerer pH-Wert der Ausgangsmischung (Biomasse/Wasser) kann durch Zugabe von Säuren (u.a. Zitronensäure) eingestellt werden. Dadurch wird eine schnellere Dehydratisierung (Hydrolyse) der Biomasse erhofft, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der HTC beschleunigt wird (Malghani et al., 2013). Die pH-Wert Anpassung in den sauren Bereich mittels Zitronensäure ist begründet durch ein mögliches Optimum (~ 5,0) für den säurekatalytischen Aufschluss respektive für die Dehydratisierung der Kohlenhydratpolymere (Ramke et al., 2010). pH-Werte kleiner als 5 würden wohlmöglich die Biomasse-Hydrolyse beschleunigen, sodass dadurch kein negativer Effekt für die HTC von Biomassen erwartet werden kann.

Systematische Untersuchungen mit und ohne Zitronensäure werden bislang nur unzureichend veröffentlicht, wobei zum Teil auch andere Säuren wie Oxalsäure zum Einsatz kommen (Heilmann et al., 2010). Lynam et al. (2011) karbonisieren Weihrauchkiefer in Anwesenheit von hohen Konzentrationen an Essigsäure (0,4g Säure/g Biomasse). Dieses Additiv erhöht die Energiedichte der Hydrokohle, und nach der HTC von Weihrauchkiefer wird eine niedrigere Feststoffausbeute erhalten (Lu et al., 2014).

Zudem beschreibt Antonietti in einem Patent (Antonietti, 2009), dass der Zerfall (Hydrolyse) von Biomasse durch eine Säurezugabe beschleunigt werden kann und somit eine höhere Konzentration an Intermediaten ausgebildet wird. Unter anderem werden Zitronensäure, Phosphorsäure und Milchsäure als mögliche Additive genannt.

Tippayawong und Supawittayayothin (2012) untersuchen u.a. den Einfluss von Oxalsäure auf die Hydrothermale Karbonisierung von Bambus. Die Zugabe der Oxalsäure führt zu höheren Brennwerten der Hydrokohle bei kürzeren Reaktionszeiten.

3.3.2 Einfluss von Eisen

Die saure Hydrolyse von Cellulose kann durch Zugabe von Metallsalzadditiven beeinflusst werden. Metall-Ionen, wie Eisen- oder Aluminium-Ionen, können die Hydrolysereaktion beschleunigen und dies kann zu einer erhöhten Glucoseausbeute führen. Die hohen Ausbeuten an Glucose können in einer relativ kurzen Reaktionszeit durch die Zugabe von sehr kleinen Mengen an Metallsulfaten realisiert werden (Ma et al., 2012). Diese Literaturstelle beschreibt die Verwendung von Metallsalzen in Gegenwart von reinen Kohlenhydrat-Molekülen.

Bei einer realen Biomasse kann dieser Effekt vielleicht auch nicht eintreten. Insbesondere $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kann angeblich die Hydrolyse von Biomassen beschleunigen (Mao et al., 2012). Die Anwendung möglicher Metallsalz-Katalysatoren für die Hydro-

thermale Karbonisierung von Biomassen wird zudem in einer Patentschrift von Wittmann et al. (2012) ausführlich dokumentiert. In der folgenden Tabelle 7 sind einige Metallsalzkatalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 7: Metallsalz-Katalysatoren für die HTC von Biomassen (Wittmann et al., 2012)

Lewis Säuren (Metall-Halogenide)	Metallhalogenide und -oxide
FeCl ₃	NaCl
FeBr ₃	FeO
AlCl ₃	Fe ₂ O ₃
AlBr ₃	LiCl
	[Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂]*6H ₂ O oder FeSO ₄

Im September 2012 wurde dann noch ein Kurzbericht veröffentlicht; es werden kohleartige Materialien ausgehend von Maniok-Stärke durch Hydrothermale Karbonisierung mit Hilfe von Ferrocen hergestellt (Akhiruddin & Kartono, 2012).

Auch Ramke et al. (2010) untersuchen in ihrer Machbarkeitsstudie die Verwendung von Eisen-(III)-oxid als möglichen Zusatzstoff für die HTC von Biomassen. Die Dosierung des Zusatzstoffes Eisen(III)-oxid wird eventuell zu gering gewählt, da in der verwendeten Versuchskonfiguration (ungerührtes System) kein katalytischer Effekt nachgewiesen werden konnte. Eisen(III)-oxid wird zudem immer in der gleichen Masse zugesetzt (15 g Eisen(III)-oxid bezogen auf ca. 4 kg Biomasse).

Cui et al. (2006) beschreiben in ihrer Publikation, dass Eisen-Ionen und Eisen-Oxid-Nanopartikel katalytisch auf die HTC von Stärke und Reiskörnern wirken können. Die HTC-Reaktionen werden unter milden Reaktionsbedingungen (180°C und 12h) durchgeführt.

Die Diplomarbeit von Hahn (2009) hat dagegen die Hydrothermale Karbonisierung cellulosereicher Abfallstoffe zum Gegenstand. Mithilfe eines Druckbehälters wird in Wasser homogenisierte Cellulose unter Zugabe von Eisen auf Reaktionstemperaturen von über 180 °C erhitzt. Der Cellulose-Wasser-Mischung wird je 1 g Eisen(III)-

chlorid-Hexahydrat zugesetzt. Bei Einsatz von Eisen(III)-chlorid wird zu kürzeren Reaktionszeiten ein höherer Inkohlungsgrad erreicht (Hahn, 2009).

Dieser Effekt wird aber für die Modells substanz Cellulose beschrieben, sodass ein Effekt bei realer Biomasse auch ausbleiben kann. Über den Einsatz katalytischer Metallsalzadditive bei der Hydrothermalen Karbonisierung wird in der Fachliteratur nur unzureichend berichtet, sodass der Einfluss auf die Reaktionskinetik unklar ist.

3.4 Kinetik der HTC

3.4.1 Kinetische Daten aus der Literatur

Das Verständnis der Reaktionskinetik ist notwendig für eine Reaktorauslegung sowie -optimierung (Liu & Balasubramanian, 2012) (Reza et al., 2013). Bei der Hydrolyse der Biomasse wird die Cellulose zunächst in Glucose hydrolysiert. Eine mögliche Folgereaktion ist die Isomerisierung zu Fructose, die dann durch Dehydratisierung 5-HMF ausbildet (Liebeck et al., 2013) (Titirici et al., 2008). Die Polymerisation von HMF (aus Cellulose) oder Furfural (aus Hemicellulose) führt zur Ausbildung der Hydrokohlen (Titirici et al., 2008). Für die Polymerisation wird eine Reaktionsordnung von 4,29 bezüglich HMF vorgeschlagen (Matsumura & Chuntanapum, 2009).

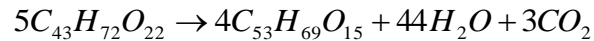
Bei der Formulierung vereinfachter kinetischer Modelle wird die Abnahme der Feststoffkonzentration als Fortschritt der HTC-Reaktion beschrieben (Parshetti et al., 2013) (Liu & Balasubramanian, 2012) (Reza et al., 2013). Bei dieser Betrachtung wird aber die Information des Kohlenstoffgehaltes nicht berücksichtigt. Für die Karbonisierung von Cellulose wird zudem aufgezeigt, dass die Auflösung der Cellulose gefolgt von der Hydrokohlen-Bildung aus den gelösten Stoffen stattfindet (Lu et al., 2013).

Liu und Balasubramanian (2012) haben Aktivierungsenergien für Kokosnuss-Fasern (67,5 kJ/mol) und Eukalyptus-Blätter (59,2 kJ/mol) publiziert. Reza et al. (2013) untersuchen die HTC von Weihrauchkiefer und teilen dabei die Hydrolyseprodukte aus der Biomasse in Cellulose und Hemicellulose auf, während Lignin als inerter Bestandteil angenommen wird. Die Annahme, dass Lignin inert bleibt, ist ein Schwachpunkt dieses kinetischen Modells. Aktivierungsenergien von 30 kJ/mol für Hemicellulose (kleiner als für die reine Hemicellulose) und 73 kJ/mol für Cellulose werden publiziert. Der angegebene Wert für die Cellulose ist niedriger als für reine Cellulose (215 kJ/mol) (Peterson et al., 2008).

Von Kruse et al. (2012) werden ein Ansatz für die kinetische Beschreibung der Hydrothermalen Karbonisierung von Bietreber vorgestellt. Die Karbonisierung und die damit verbundene Verminderung des Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts lässt sich chemisch als Abspaltung von Wasser und Kohlenstoffdioxid auffassen. Formal lässt sich nun der Veränderung der Zusammensetzung eine stöchiometrische Wasser- bzw. Kohlenstoffdioxid-Abspaltung zuordnen. Während der Experimente in einem Mikroautoklaven (4 mL) wird eine geringe Gasentwicklung, die im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid besteht, festgestellt. Die Quantifizierung ist allerdings schwer, da das Kohlenstoffdioxid unterschiedlich gut im Wasser gelöst wird.

Für die kinetische Beschreibung wird daher die Kohlenstoffdioxid-Abspaltung berechnet. Die Wasser-Abspaltung lässt sich prinzipiell nicht messen, da Wasser das Reaktionsmedium ist und im Überschuss vorliegt. Zunächst wird rein rechnerisch die Verkohlung in eine Wasser- und eine Kohlenstoffdioxid-Abspaltung zerlegt und eine stöchiometrische Gleichung gebildet:

Formel 2: HTC von Biertreber



Daraus ergibt sich für jedes Experiment aus der Kohlezusammensetzung eine gebildete Menge an Kohlenstoffdioxid und Wasser. Für diese gebildete Menge Wasser oder Kohlenstoffdioxid gilt dann der folgende Ansatz:

Formel 3: Kinetischer Ansatz für die HTC von Biertreber

$$v = k[Biomasse]^n = k_0 e^{\frac{-E}{T}} [Biomasse]^n$$

In Formel 3 wird eine normierte Aktivierungsenergie $E [K^{-1}]$ berücksichtigt. Zunächst wird die Reaktionsordnung n bezüglich der Kohlenstoffdioxid- und Wasser-Abspaltung bestimmt. Für die Wasserabspaltung ergibt sich eine Reaktionsordnung von 0,88 und für die Kohlenstoffdioxid-Abspaltung von 0,86.

Es wird festgestellt, dass dieser Ansatz für die Abspaltung von Wasser sehr gut und für die Abspaltung von Kohlenstoffdioxid nicht gut anwendbar ist. Zudem werden Gase wie Methan nicht in diesem Ansatz berücksichtigt. Des Weiteren wird es sehr aufwendig sein für jeden Messpunkt neue stöchiometrische Gleichungen aufzustellen. Der einfache Ansatz kann als Faustregel genutzt werden, um HTC-Kohle mit einem bestimmten Heizwert herzustellen.

Die chemischen Vorgänge sind allerdings wesentlich komplexer. Die Polymerisation von Hydroxymethylfurfural ist eine der Hauptreaktionen der Hydrothermalen Karbonisierung. Im Modell von Kruse et al. (2012) wird die Ausbeute an Kohle bzw. die Anteile an gelösten Komponenten nicht berücksichtigt. Im Wesentlichen wird die Wasserabspaltung von Kohlenhydraten zu Furfural-Molekülen abgebildet.

Kinetische Studien über die Hydrolyse von Cellulose wurden in der Fachliteratur zahlreich publiziert. Eine Zusammenfassung der kinetischen Daten für die Cellulose-Hydrolyse ist in Tab. 8 zu finden.

Tabelle 8: Aktivierungsenergien für die Cellulose-Hydrolyse aus der Literatur

Temperaturbereich [°C]	E _A [Cellulose→Glucose]	E _A [Glucose→Spaltprodukte]	Literatur
	172 – 189 kJ/mol	136 – 142 kJ/mol	(Girisuta et al., 2007)
		137 – 139 kJ/mol	(McKibbins et al., 1962)
240 – 310	163,9 kJ/mol		(Rogalinski et al., 2008)
215 - 274	129 kJ/mol		(Bobleter 1994)
210 - 370	215 kJ/mol		(Peterson et al., 2008)
	127 – 188 kJ/mol		(Sribala & Vinu, 2014)
	201 kJ/mol		(Kupiainen et al., 2014)

Zudem wird in der Literatur publiziert, dass die Aktivierungsenergie der Hemicellulose-Hydrolyse zwischen 82 und 156 kJ/mol liegt. Dies gilt für verschiedenste Biomasse-Materialien unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung in einem Temperaturbereich von 145-190°C (Garrote et al., 1999) (Grenman et al., 2011) (Mittal et al., 2009).

Für die Modellentwicklung ist zudem die Beschreibung des Konzentrationseffektes bedeutsam. Knezevic et al. (2009) beschreiben in ihrer Publikation den Effekt der Substratkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Bildung von Intermediaten aus der Biomasse beginnt in höher-konzentrierten Lösungen schneller, also mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionen dieser Intermediate hin zur Hydrokohle wird durch eine Polymerisationsreaktion 2. Ordnung erklärt. Hohe Biomasse-Konzentrationen begünstigen die Bildung fester Karbonisierungsprodukte (Möller et al., 2011).

In diesem Kapitel wurden bereits vorliegende kinetische Daten für die Karbonisierung von Modellsubstanzen und Biomassen vorgestellt. Auch vorhandene Modellansätze sowie Beschreibungen des Konzentrationseffektes wurden erläutert. Trotz der langen Geschichte der HTC sind Mechanismen und Kinetik nicht ausreichend beschrieben (Liebeck et al., 2013). Die kinetische Beschreibung der HTC verschiedenster Ausgangsstoffe stellt somit eine Herausforderung dar, die im Rahmen dieser Dissertation bearbeitet wird.

4. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Substrate genau erläutert. Anschließend wird deren Charakterisierung vorgestellt. Im darauffolgenden Abschnitt werden die durchgeführten HTC-Experimente detailliert beschrieben und danach ausgeführte Analysemethoden vorgestellt.

4.1 Substrate

Als Ausgangsstoffe kamen Cellulose, Lignin, Xylose, Landschaftspflegematerial, Laub, Rübenblatt und Schilf in deionisiertem Wasser zum Einsatz. Bei einigen Versuchen wurden Zitronensäure und Eisensalze zugesetzt. Die geographischen Koordinaten der Probenahme der Biomassen sind im Anhang (Tab. 45) aufgeführt.

4.1.1 Cellulose, Lignin und Xylose

Es wurde mikrokristalline Cellulose der Firma Merck (Darmstadt) verwendet. Dabei handelt es sich um ein feines, weißes Pulver.

Lignin (Dealkaline) wurde von der Firma TCI Deutschland GmbH (Eschborn) bezogen. Dabei handelt es sich um ein dunkelbraunes Pulver.

Es wurde D-(+)-Xylose ($C_5H_{10}O_5$, Molmasse von 150,13 g/mol) der Firma TCI Deutschland GmbH (Eschborn) verwendet mit einer Reinheit von größer 98%. Die weiße, kristalline Substanz ist hygroskopisch.

4.1.2 Landschaftspflegematerial

Bei der Standard-Biomasse handelt es sich um Mahdgut aus der Landschaftspflege vom Hochmoorgrünland, sogenanntem Landschaftspflegematerial (siehe Abb. 15). Unter anderem ist dort die Flatterbinse (*Juncus effusus*) vertreten.



Abbildung 15: Landschaftspflegematerial (verpackt; 0,2 mm)

Die Fläche der Biomasseentnahme liegt im Nordosten des Stadtgebiets von Oldenburg mit dem Namen „Moorplacken“, nahe der Bornhorster Seen. Beim Bodentyp handelt es sich um Hochmoorboden. Die Fläche wird ein bis zwei Mal jährlich gemäht. Es findet keine Düngung der Fläche statt. Daher handelt es sich um extensiv bewirtschaftetes Grünland. Die Biomasse wurde mit einem handelsüblichen Freischneider geerntet (Juni 2011 in Oldenburg). Dabei wurde der Bindfadenaufsatz bzw. das Schneidmesser verwendet. Nach der Ernte wurde die Biomasse im Gewächshaus der Uni Oldenburg auf großen Tischen getrocknet und von Fremdstoffen (Boden, kleine Zweige) befreit.

Die Biomasse wurde anschließend in Plastiksäcke verpackt und in Bremen bei der Lürs KG mit einem Müllzerkleinerer (Lochsiebung 10 mm) zerkleinert. Da einzelne Halme der Biomasse in Längsrichtung durch das Sieb gefallen waren, mussten die Halme anschließend manuell mit handelsüblichen Gartenschere nachzerkleinert werden. Zudem wurden nach der Zerkleinerung aus dem Müllzerkleinerer stammende Fremdstoffe manuell entfernt.

Eine Nachzerkleinerung auf 0,2 mm fand anschließend an der Hochschule Osnabrück statt. Die in Bremen zerkleinerte Biomasse wurde nach und nach in eine Retsch-Mühle gegeben (0,2 mm Sieb). Die zerkleinerte Biomasse wurde auf einem

Haufen gesammelt und anschließend gekegelt und geviertelt. Jeweils die gegenüberliegenden Viertel wurden wieder zu einem Haufen vereint. Das Kegeln und Vierteln wurde solange wiederholt bis zwei gegenüberliegende Viertel eine etwa 500 g Portion ergaben.

Diese Portionen wurde dann in Gefrierbeuteln eingeschweißt (Röhrdanz, 2011). Die Gefrierbeutel wurden bis zu den Experimenten in dunklen Kartons gelagert.

4.1.3 Rotbuchenlaub

Das Rotbuchenlaub (siehe Abbildung 16) wurde im Oktober 2012 auf dem Campus der Universität Oldenburg vom Boden aufgesammelt. Mittels Schneidmühle (Retsch) wurde das Laub zerkleinert (Siebung 1mm). Dieses wurde dann in Gefrierbeuteln eingeschweißt. Die Gefrierbeutel wurden bis zu den Experimenten in dunklen Kartons gelagert.



Abbildung 16: Rotbuchenlaub (zerkleinert auf 1 mm)

4.1.4 Rübenblatt

Die erste Rübenblatternte erfolgte im Wolfenbüttler Landkreis am 2.10.2013 (Abb. 17). Die Rübenblätter wurden in Gefrierbeuteln bei -18°C in einer Gefriertruhe gelagert. Vor den entsprechenden Versuchen wurden die Rübenblätter aufgetaut und anschließend manuell zerkleinert. Auch der Stiel wurde vom Rübenblatt entfernt. Die zweite Ernte erfolgte am 26.11.2013. Beide Substrate wurden auf den TS-Gehalt untersucht.



Abbildung 17: Zuckerrüben mit Rübenblatt

4.1.5 Schilf

Das Schilf (Abb. 18; *Phragmites australis*) wurde im Mai 2013 auf dem Campus der Universität Oldenburg geerntet (Uhlhornsweg). Schilfbewuchs findet man insbesondere in Seen- und Flussgebieten. Das Schilf (5 mm) wurde in Beutel abgefüllt und bis zu den Versuchen in einer Kiste gelagert. Das Schilf wurde vor den Versuchen nachzerkleinert. Diese Nachzerkleinerung wurde mit der IKA A11 Analysenmühle (A 11.2 Schneidmesser) durchgeführt.



Abbildung 18: Schilf (nachzerkleinert)

4.2 Additive

4.2.1 Zitronensäure

In den Versuchen mit Landschaftspflegematerial wurde Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) als möglicher Katalysator verwendet. Auch in den anderen Versuchsreihen (u.a. Einzelsubstanzen, synthetische Mischung davon, Laub, Schilf und Rübenblatt) kam Zitronensäure zum Einsatz, wobei insbesondere bei Kohlenhydratmolekülen eine schnellere Hydrolyse erwartet wird. Reine Zitronensäure ist ein farbloser, wasserlöslicher Feststoff, mit einem Schmelzpunkt von 153 °C sowie einer molaren Masse von 192,13 g/mol. Es wurde Zitronensäure der Firma Merck (Darmstadt) mit einer Reinheit von 99 % verwendet.

4.2.2 Eisensalze

Eisenchlorid und –sulfat wurden als mögliche Katalysatoren bei Versuchen mit Landschaftspflegematerial eingesetzt. Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (Molare Masse: 270,33 g/mol) der Firma Merck (Darmstadt) wurde verwendet. Diese Eisenverbindung bildet orange (rot-bräunliche) Kristalle und reagiert infolge der Hydrolyse stark sauer.

Als Eisensulfat wurde Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (Molare Masse: 278 g/mol) der Firma Sigma Aldrich verwendet. Dieses Salz hat eine grünliche Farbe, die wässrige Lösung von Eisen(II)-sulfat reagiert leicht sauer.

4.3 Substratcharakterisierung

4.3.1 Trockensubstanzbestimmung (TS)

Die Trockensubstanz-Bestimmungen wurden nach DIN EN 14774-3 in einem Trockenschrank der Firma Memmert (Schwabach) durchgeführt. Da die Eduktproben eine gewisse Restfeuchtigkeit enthalten, wurden über die Dauer der Messungen mehrere Trockensubstanz-Bestimmungen durchgeführt.

Hierzu wurden jeweils 2 g Eduktprobe 24 h lang bei 105 °C in einem Trockenschrank getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt. Danach wurde die Trockenmasse mit der Waage (Firma Sartorius) bestimmt. Der Massenverlust entspricht der von der Probe abgegebenen Restfeuchtigkeit. Bei den Experimenten wurde jeweils die Feuchtmasse eingewogen. Für weitere Berechnungen, z.B. für die Feststoffaus-

beute, wurde die Feuchtmasse des Edukts in die Trockenmasse umgerechnet. Die ermittelten Trockensubstanzgehalte wurden in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Trockensubstanz-Gehalt der Substrate

Substrat	TS-Gehalt (%)
Cellulose	96
Lignin	80
Xylose	99,5
Landschaftspflegematerial	95
Rotbuchenlaub	90
Rübenblatt	18,7 (2. Ernte: 15,4)
Schilf	91,6

Diese Bestimmungen erfolgten vor den eigentlichen Karbonisierungen, um ähnliche Trockenmassen für die Experimente vorzugeben.

4.3.2 Aschebestimmung der Biomassesubstrate

Die Aschebestimmung erfolgte nach DIN EN 14775 und wurde als Doppelbestimmung durchgeführt. Diese Analysen wurden nur für die Biomassesubstrate durchgeführt, um einen Korrekturwert für den Lignin-Gehalt bei der Biomasse-Zusammensetzung ermitteln zu können.

Die Veraschung wurde in einem Muffelofen L1/12 der Firma Nabertherm (Lilienthal) durchgeführt. Vor jeder Asche-Bestimmung wurde zunächst die zu analysierende Probe einer TS-Bestimmung (Trockensubstanz) unterzogen (105°C; mindestens 24h). Die trockene Probe wurde dann auf 2 Porzellantiegel verteilt, indem jeweils 2g (+/- 0,1mg) der homogenisierten und getrockneten Probe in die Porzellantiegel eingewogen werden. Anschließend wurden die Porzellantiegel mittels Tiegelzange in den Muffelofen gestellt. Am Muffelofen wurde dann eine Temperatur von 550°C eingestellt. Die Aufheizzeit des Muffelofens betrug ca. 20 Minuten. Anschließend wurde diese Temperatur 2 h konstant gehalten. Um dies zu gewährleisten, wurde zuvor ei-

ne Selbstoptimierung des Temperaturreglers durchgeführt. Nach der Haltezeit wurde der Muffelofen langsam abgekühlt. Die Porzellantiegel wurden in den Exsikkator gestellt und ausgewogen. Die bestimmten Asche-Gehalte sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Aschegehalte der Biomassen

Substrat	Aschegehalt (%)
Landschaftspflegematerial	4,0
Rotbuchenlaub	10
Rübenblatt (2. Ernte)	24
Schilf	3,1

4.3.3 Proteingehalt

Der Rohprotein-Gehalt der Ausgangsbiomassen wurde am Institut für Futtermittel in Oldenburg (LUFA Nord-West) ermittelt. Dafür wurde ca. 20 g Ausgangsbiomasse getrocknet (105 °C) und anschließend mit der IKA-A11 Analysenmühle homogenisiert. Diese Probe wurde in einer Braunglasflasche nach Oldenburg versandt. Die Proben wurden nach der Methode „VDLUFA Bd. III, Kap. 4.1.1 (Rohprotein, KJELDAHL-Aufschluss)“ analysiert.

4.3.4 Cellulose- und Hemicellulose-Gehalte

Um Einflüsse der Biomassezusammensetzung auf die Kinetik und die Reaktivität beurteilen zu können, wurden das Landschaftspflegematerial, Rotbuchenlaub und das Rübenblatt auf ihre Polysaccharidgehalte (Cellulose, Hemicellulose) untersucht. Die Analysen wurden am Institut der Chemischen Holztechnologie der Technischen Universität Hamburg von Dr. Ron Janzon durchgeführt.

Es wurde eine Einzelkomponentenanalyse (Kohlenhydrate) als Dreifachbestimmung mittels HPLC nach zweistufiger saurer Hydrolyse von jeweils 200 mg Probenmenge durchgeführt. Jede Probe wurde mit 2 mL kalter Schwefelsäure (72%) versetzt und anschließend 1 h bei 30°C in einem Wasserbad belassen. Die Reaktionsmischung wurde mit einem Glasstab gerührt, um eine Imprägnierung mit der Säure gewährleisten zu können. Die Vorhydrolyse wurde gestoppt durch die Zugabe von 6 mL Wasser. Die Mischung wurde mit weiteren 50 mL Wasser vermengt. Die Mischung wurde dann in einen Autoklaven überführt und in diesem wurde die Vorhydrolyse bei 120°C für 30 Minuten bei einem Druck von 1,2 bar durchgeführt. Der Hydrolyse-Rückstand wurde an einer G4-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur HPLC-Analyse eingefroren. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und bei 105°C über Nacht getrocknet.

Die verschiedenen Monosaccharide wurden an einer 5 mm Trägersäule von 115 mm Länge (Omnifit) getrennt. Die Säule war gefüllt mit einem starken Anionen-Austauscher-Harz (MCI Gel CA08F; Mitsubishi; 65°C). Die Mobile Phase (0,7 mL/min) bestand aus einer Komponente A (0,3 M Kaliumboratpuffer pH 9,2) und einer Komponente B (0,9 M Kaliumboratpuffer pH 9,2). Nach der Probeninjektion wurde die Trennung mit 90% A und 10% B gestartet. Ein linearer Gradient führte innerhalb von 35 Minuten zu 10% A und 90% B. Die Datenerfassung wurde nach 50 Minuten gestoppt. Eine Zucker-Quantifizierung wurde erreicht durch eine Derivatisierung mit Kupfer-Bichinoninad (0,35 mL/min) bei 105°C in einer 30 m langen Teflon-Röhre mit einem inneren Durchmesser von 0,3 mm und einer Detektierung bei 560 nm. Die Daten wurden ermittelt mit Dionex Chromeleon 6.80 Software (Willför et al., 2009) (Janzon, 2013).

Für das Rübenblatt (1. Ernte) werden in Summe nur ca. 19% an Cellulose- und Hemicellulose-Gehalt bestimmt, sodass eine Wiederholung der Analyse notwendig war.

Die Wiederholungsanalyse des Rübenblatts (2. Ernte) sowie die Analyse von Schilf wurden am Institut für Agrartechnologie des Thünen-Instituts in Braunschweig durchgeführt. Die angewandte Methode ist dieselbe wie am Institut der Chemischen Holztechnologie der Technischen Universität Hamburg.

Der Filterrückstand wurde als säureunlöslicher Rückstand bezeichnet. Dieser wird als Lignin deklariert, sodass die Lignin-Bestimmung durch Auswiegen des Filterrückstandes erfolgen konnte (Anders, 2014) (Sluiter et al., 2008).

4.4 HTC-Versuchsaufbau

Die Versuche wurden in einem Reaktor der Firma Parr Instruments (USA) durchgeführt. Die HTC stellt an den Reaktor (siehe Abb. 19) hohe Ansprüche hinsichtlich Druck- und Temperaturfestigkeit. Dies wird durch eine spezielle Konstruktion des Reaktors gewährleistet. Der Reaktor besteht aus zwei Teilen, einem Deckel und einem Zylinder, die beide aus dem Werkstoff Edelstahl T316 gefertigt sind, und durch einen Überwurfrand verbunden werden. Das Volumen beträgt 1000 mL, der maximale Betriebsdruck 130 bar und die maximale Betriebstemperatur 350 °C. Für die Versuche wird in den Zylinder ein Glasliner eingesetzt, der maximal mit 600 - 700 mL gefüllt werden kann. Dieser Glasliner schützt den Zylinder vor Korrosion sowie mechanischen Beschädigungen und erleichtert das Reinigen der Apparatur. Der Deckel ist innen flach und besitzt 7 Anschlussöffnungen, in denen folgende Komponenten montiert sind:

- ein Thermoelement (Typ J; Temperaturbereich von 0 - 750 °C)
- ein Gaseinlassventil
- ein Gasauslassventil
- zwei Eckventile für die Singleloop-Kühlung
- ein Zeiger-Manometer (70 bar) mit integriertem Drucksensor
- ein Probeentnahmeventil
- ein Rührer (Impeller) mit Magnetantrieb (Drehzahl 0 – 600 U/min)

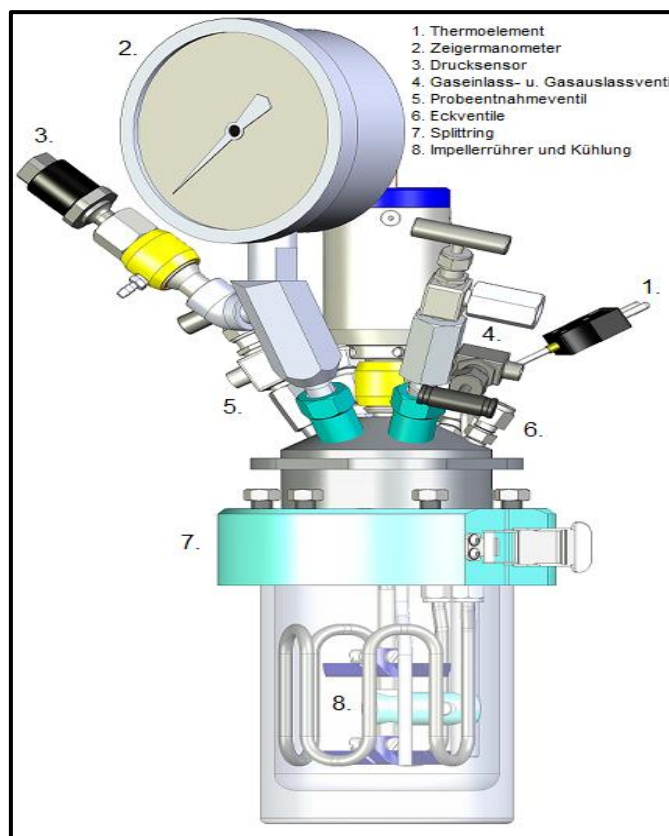


Abbildung 19: Reaktoraufbau (SpecView-Software der Firma Parr Instruments, 2011)

Der Magnetantrieb sowie der Drucksensor sind mit einer Wasserkühlung versehen. Diese Kühlmäntel sind im Reaktoraufbau gelb markiert (siehe Abb. 19). Zur Sicherheit ist am Deckel eine Berstscheibe aus Inconel angebracht, die bei 65 bar zerbricht, um den Überdruck in den Abzug zu entlassen. Der Deckel wird mit einem Split-Ring-Verschluss am Druckbehälter mit 6 Sechskantschrauben befestigt. Als Dichtung wird eine PTFE-Flachdichtung verwendet. Diese muss bei Verformungen etc., was bei Temperaturen über 240°C auftreten kann, ausgetauscht werden. Die Heizung besteht aus einem ringförmigen elektrischen Heizelement. Der Deckel ist mit dem Impellerrührer und dem Motor fest in einem Fixed-Head-Stand fixiert. Die Abbildung 20 zeigt den kompletten Versuchsaufbau unter dem Abzug.



Abbildung 20: Versuchsaufbau HTC-Reaktor

Zur Erleichterung der Montage des Unterteils können Zylinder und Heizelement manuell mit einem Lift auf und ab bewegt werden. Die Messdaten werden von einem Parr 4848 Reactorcontroller erfasst, digitalisiert und an einen Messrechner weitergeleitet. Als Steuersoftware wurde SpecView von der Fa. Parr Instruments verwendet. Mit diesem Programm werden sogenannte Log-Files für jede Messung aufgenommen und gespeichert, in denen die wichtigsten Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und Drehzahl aufgezeichnet werden.

4.5 Durchführung der HTC-Versuche

In den folgenden Abschnitten werden die Messreihen sowie die Versuchspläne detailliert vorgestellt.

4.5.1 Versuchsdurchführung

Das jeweilige Substrat wurde mit 500 g deionisiertem Wasser im Glasliner eingewogen und umgerührt, sodass eine vollständige Benetzung des Substrates mit Wasser erfolgte. Dann erfolgte die Zugabe von Zitronensäure. Bevor der Glasliner in den Zylinder des Reaktors gestellt wurde, ist der pH-Wert mit einer Glaselektrode (LE438, Mettler-Toledo, Schweiz) gemessen worden. Der Glasliner wurde dann vorsichtig in den Zylinder eingeführt und mit Hilfe des Lifts in die Montageposition gehoben. Daraufhin wurde der Split-Ring-Verschluss angelegt, die Schrauben wurden überkreuz festgezogen, und das Heizelement wurde über den Zylinder geschoben.

Am Computer wurden über die SpecView-Software die Solltemperatur, Rührgeschwindigkeit und die PID-Parameter eingestellt. Geeignete PID-Parameter waren im Vorfeld durch eine Autooptimierung ermittelt worden. Durch die PID-Regelung konnte eine konstante Temperatur im Reaktor während der Versuchsdurchführung gewährleistet werden. Zum Aufheizen bis zur Zieltemperatur wurden etwa 90 min. benötigt. Das Erreichen der Zieltemperatur wurde als Zeitpunkt $t = 0$ definiert. Die eigentliche Karbonisierung fand dann für die jeweilige Haltezeit von 0 - 72 h unter isothermen Bedingungen statt. Für jede Haltezeit wurde ein gesonderter Versuch durchgeführt. Die Messreihen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 180 °C bis 240 °C durchgeführt.

Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit wurde das Heizelement entfernt und manuell die Wasserkühlung zugeschaltet. Nachdem die Innentemperatur des Reaktors nach etwa 1 h auf etwa 40 °C abgekühlt war, konnte der Reaktor geöffnet werden. Dazu wurde zunächst das Druckventil am Zylinderdeckel langsam geöffnet und der Restdruck abgelassen. Dann wurde der Lift wieder unter den Reaktor gefahren, bevor auch der Split-Ring-Verschluss geöffnet werden konnte und der Zylinder mit dem Lift heruntergefahren wurde. Der Glasliner konnte dann herausgenommen und erneut der pH-Wert gemessen werden. Das Feststoff-Flüssigkeits-Gemisch wurde unter Vakuum mit einem Büchner Trichter und Filterpapier (Macherey Nagel MN 615) filtriert und der Filterkuchen mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen bei 105 °C im Trockenschrank (Memmert) für mindestens 24 h getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Das Produkt wurde abschlie-

ßend in eine Braunglasflasche gegeben, fest verschlossen und dunkel und kühl gelagert bis zur weiteren Analyse.

4.5.2 HTC von Cellulose

Die Cellulose wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die erste Versuchsreihe wurden 10 g Cellulose (Feuchtmasse; entspricht 1,9 % TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermengt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 100 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Versuchsparameter für HTC von Cellulose (1,9 % TS)

Reaktionszeit, h	180°C	200°C	220°C	240°C
0	X	X	X	X
0,5			X	X
1			X	X
1,5			X	
2	X	X	X	X
4	X	X	X	X
10	X	X	X	
24	X	X	X	
48		X	X	X

Um den Einfluss der Cellulose-Konzentration auf die Kinetik der HTC von Cellulose beurteilen zu können, war es notwendig eine Messreihe mit einer höheren Cellulose-Konzentration durchzuführen. Es wurde in der Durchführung nichts verändert bis auf die eingesetzte Cellulosemasse. Die eingesetzte Cellulosemasse wurde auf 40g (Feuchtmasse; entspricht 7,2 % TS) festgelegt. In der nachfolgenden Tabelle 12 ist der Versuchsplan für die Messreihe bei 220°C aufgeführt.

Tabelle 12: Versuchsplan für die höhere Cellulose-Konzentration (7,2 % TS)

Reaktionszeit, h	220°C
0	X
0,5	X
1	X
2	X
4	X
10	X
24	X

4.5.3 HTC von Lignin

Das Lignin wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die Versuchsreihe wurden 12 g Lignin (Feuchtmasse; entspricht 1,9 % TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermengt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 100 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Versuchsplan für HTC von Lignin (1,9 % TS)

Reaktionszeit, h	180°C	200°C	220°C	240°C
0	X	X	X	X
2	X	X	X	X
4	X	X	X	X
10	X	X	X	X
12			X	
16			X	
24	X	X	X	X
48			X	

Bei 180°C und 200°C konnte keine Karbonisierung beobachtet werden. Daher sollte eine 260°C Messreihe durchgeführt werden, die aber aufgrund einer heftigen Über-

druckbildung abgebrochen wurde. Die 240°C Messreihe führte zu sehr guten Resultaten, während bei 220°C und 10h Reaktionszeit nur eine sehr niedrigere Kohleausbeute erhalten wurde. Dies änderte sich bei Durchführung der 24 h Messung, sodass bei 220°C zusätzliche Experimente bei 12, 16 und 48 h eingebaut wurden.

4.5.4 HTC von Xylose

Die Xylose wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die Versuchsreihe wurden 38,4 g Xylose (Feuchtmasse; entspricht 7,1 % TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermengt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 100 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Versuchsplan für die HTC von Xylose (7,1 %TS)

Reaktionszeit, h	200°C	220°C	240°C
0	X	X	X
2	X	X	X
4	X	X	X
10	X	X	
24	X	X	X
48	X	X	

4.5.5 HTC einer Cellulose/Lignin/Xylose-Mischung

Die Cellulose/Lignin/Xylose-Mischung wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die erste Versuchsreihe wurden 3,45 g Cellulose, 2,34 g Xylose und 4,95 g Lignin (Feuchtmassen; entspricht 1,9 % TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermengt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 50 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: HTC-Versuche einer Cellulose/Lignin/Xylose-Mischung (1,9 % TS)

Reaktionszeit, h	220°C	240°C
0	X	X
4	X	X
10	X	X
16	X	X
24	X	X
48	X	X

Nach dieser Messreihe wurde in Anlehnung zum Landschaftspflegematerial eine Versuchsreihe mit höherer Substratkonzentration durchgeführt. Damit lässt sich der Einfluss der Konzentration auf die Kinetik der HTC möglicherweise beurteilen. Es wurde in der Durchführung nichts verändert bis auf die eingesetzten Mengen an Cellulose (20,7 g), Xylose (13,98 g) und Lignin (29,7 g). Die eingesetzte Gesamtmasse der Mischung wurde auf 64,4 g (Feuchtmasse; 10,3 % TS) festgelegt, um eine vergleichbare Trockensubstanz wie bei den LPM-Versuchen mit höherer Substratkonzentration zu erzeugen. In der nachfolgenden Tabelle 16 ist der Versuchsplan für die Messreihe bei 220°C aufgeführt.

Tabelle 16: HTC-Versuche einer Cellulose/Lignin/Xylose-Mischung (10,3 % TS)

Reaktionszeit, h	220°C
0	X
4	X
10	X
24	X

4.5.6 HTC von LPM (Einfluss Zitronensäure; Wiederverwendung Flüssigphase)

Das Landschaftspflegematerial wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die erste Versuchsreihe wurden 10 g Landschaftspflegematerial (LPM, Feuchtmasse; entspricht 1,9 % TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermengt. Die Rührge-

schwindigkeit wurde auf 50 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: HTC von LPM (1,9 % TS; 0,2 g/L Zitronensäure)

Reaktionszeit, h	180°C	200°C	220°C	240°C
0	X	X	X	X
2	X	X	X	X
4	X	X	X	X
10	X	X	X	
24	X	X	X	X
48	X	X	X	X

Um den Einfluss der Zitronensäure auf die HTC von LPM zu untersuchen, wurde im Anschluss eine Referenzreihe unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Es wurde nur keine Zitronensäure hinzugefügt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: HTC von LPM (1,9% TS; ohne Zitronensäure)

Reaktionszeit, h	180°C	200°C	220°C	240°C
0	X	X	X	X
2	X	X	X	X
4	X	X	X	X
10	X	X	X	
24	X	X	X	X
48	X	X	X	X

Im Anschluss daran wurde der Einfluss der LPM-Konzentration auf die Kinetik untersucht. Diese Versuche wurden ohne Zitronensäure durchgeführt. Es wurde in der Durchführung nichts verändert bis auf die eingesetzte Biomassemenge. Die eingesetzten Biomassemengen wurden auf 25 g (Feuchtmasse; 4,6 % TS) und auf 60 g (Feuchtmasse; 10,3 % TS) festgelegt. In der nachfolgenden Tabelle 19 ist der Versuchsplan für die Messreihen bei 220°C aufgeführt.

Tabelle 19: HTC von LPM (4,6 und 10,3 % TS; ohne Zitronensäure)

Reaktionszeit, h	220°C
0	X
2	X
4	X
10	X
24	X

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Dissertation die Rückführung des Prozesswassers bei LPM untersucht. Anhand der zuvor durchgeführten kinetischen Analyse wurde der Messpunkt bei 240°C und 2h Haltezeit aus Tabelle 18 für die Rückführungsversuche ausgewählt. In der Durchführung wurde beim Versuch 1 (ohne Rückführung) nichts verändert (Tab. 20). Das abfiltrierte Prozesswasser wurde nach dem Prozess wie folgt aufgeteilt: 350 mL an Flüssigphase wurden immer für den nächsten Ansatz wiederverwendet und mit 150 mL de-ionisiertes Wasser auf 500 mL aufgefüllt. Die übrigbleibende Menge an Flüssigphase (ca. 120 mL) wurde für die DOC-Analyse in Braunglasflaschen in einem Kühlschrank aufbewahrt.

Tabelle 20: Rückführungsversuche mit LPM (1,9 % TS; ohne Zitronensäure)

Bezeichnung	240°C/2h
Versuch 1	X
Rückführung 1	X
Rückführung 2	X
Rückführung 3	X
Rückführung 4	X
Rückführung 5	X

4.5.7 HTC von LPM (Einfluss von Eisen)

Das Landschaftspflegematerial wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die Versuchsreihen wurden 10 g Landschaftspflegematerial (LPM, Feuchtmasse; entspricht 1,9 %

TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermengt. Danach wurde die jeweilige Eisenverbindung hinzugegeben. Als Substanzen wurden neben Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat auch Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat eingesetzt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 50 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in den Tabellen 21 und 22 aufgeführt.

Tabelle 21: HTC von LPM mit Eisen bei 220°C (1,9% TS; 0,2 g/L Zitronensäure)

Reaktionszeit, h	c (FeCl ₃), mol/L	c (FeSO ₄), mol/L
2	0,0007	0,0007
2	0,0018	0,0018
2	0,0036	0,0035

Tabelle 22: HTC von LPM mit Eisen bei 200°C (1,9 %TS; 0,2 g/L Zitronensäure)

Reaktionszeit, h	c (FeCl ₃), mol/L	c (FeSO ₄), mol/L
4	0,0036	0,0035
24	0,0036	0,0035

An ausgewählten Messpunkten wurden auch Eisenversuche ohne Zitronensäure durchgeführt. Diese Versuche sind in Tabelle 23 und 24 zusammengefasst.

Tabelle 23: HTC von LPM mit Eisen (1,9 % TS) ohne Zitronensäure

Temperatur, °C	Reaktionszeit, h	c (FeCl ₃), mol/L	c (FeSO ₄), mol/L
200	4	0,0036	0,0035
200	24	0,0036	0,0035
200	72	0,0036	
220	4	0,0036	
220	24	0,0036	
220	48	0,0036	
220	72	0,0036	
240	4	0,0036	
240	24	0,0036	

Tabelle 24: HTC von LPM mit Eisen (220°C; 10,3 % TS) ohne Zitronensäure

Reaktionszeit, h	c (FeCl ₃), mol/L
4	0,0036
24	0,0036

4.5.8 HTC von Rotbuchenlaub

Das Rotbuchenlaub wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die erste Versuchsreihe wurden 10,6 g Rotbuchenlaub (Feuchtmasse; entspricht 1,9 % TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermengt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 50 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Versuchsparameter für die HTC von Laub (1,9 % TS)

Reaktionszeit, h	200 °C	220 °C	240 °C
0	X	X	X
2	X	X	X
4	X	X	X
10	X	X	
24	X	X	X
48			X
72			X

Um den Einfluss der Laub-Konzentration auf die Kinetik der HTC von Laub beurteilen zu können, wurde eine Messreihe mit einer höheren Laub-Konzentration durchgeführt. Es wurde in der Durchführung nichts verändert bis auf die eingesetzte Laubmenge. Die eingesetzte Laubmenge wurde auf 26,5 g (Feuchtmasse; entspricht 4,6% TS) festgelegt. In der nachfolgenden Tabelle 26 ist Versuchsplan für die Messreihe bei 220°C aufgeführt.

Tabelle 26: Versuchsparameter für die HTC von Laub (4,6 % TS)

Reaktionszeit, h	220 °C
0	X
2	X
4	X
10	X
24	X

4.5.9 HTC von Rübenblatt

Das Rübenblatt wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Da die Versuchsreihen mit Landschaftspflegematerial keinen katalytischen Effekt von Zitronensäure zeigten, wurde in diesen Versuchsreihen auf diesen Zusatz verzichtet. Für die erste Versuchsreihe wurden 51 g Rübenblatt ohne Stiel aus der 1. Ernte (Feuchtmasse; entspricht 1,9 % TS) eingewogen. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 50 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27: Versuchsparameter für die HTC von Rübenblatt (1,9 % TS, 1. Ernte)

Reaktionszeit, h	180°C	200°C	220°C	240°C
0	X	X	X	X
2	X	X	X	X
4	X	X	X	X
10	X		X	
24	X	X	X	X
72				X

Nur an 2 Messpunkten (180°C/2h und 220°C/2h) wurde die Zitronensäure (0,2 g/L) testweise zugegeben. Diese Versuche sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: HTC von Rübenblatt (1,9 %TS, 1. Ernte) mit Zitronensäure (0,2 g/L)

Reaktionszeit, h	180°C	220°C
2	X	X

Um den Einfluss der Rübenblatt-Konzentration auf die Kinetik der HTC von Rübenblatt beurteilen zu können, wurde eine Messreihe mit einer höheren Rübenblatt-Konzentration durchgeführt. Es wurde in der Durchführung nichts verändert bis auf die eingesetzte Rübenblattmenge. Die eingesetzte Rübenblattmenge wurde auf 102 g (Feuchtmasse; entspricht 3,1 % TS) festgelegt. In der nachfolgenden Tabelle 29 ist der Versuchsplan für die Messreihe bei 220°C aufgeführt. Für diese Messreihe wurde das Rübenblatt aus der 2. Ernte verwendet.

Tabelle 29: HTC von Rübenblatt (3,1 % TS, 2. Ernte)

Reaktionszeit, h	220°C
0	X
2	X
4	X
24	X
48	X

4.5.10 HTC von Schilf

Das Schilf wurde wie unter 4.5.1 karbonisiert. Für die erste Versuchsreihe wurden 10,5 g Schilf (Feuchtmasse; entspricht 1,9 % TS) eingewogen und mit 0,1 g Zitronensäure (0,2 g/L) vermischt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 50 rpm eingestellt. Die genauen Temperaturen mit den jeweiligen Reaktionszeiten sind in der Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30: Versuchsparameter für die HTC von Schilf (1,9 % TS)

Reaktionszeit, h	220°C	240°C
0	X	X
2	X	X
4	X	X
24	X	X

Um den Einfluss der Schilf-Konzentration auf die Kinetik der HTC von Schilf beurteilen zu können, wurde eine Messreihe mit einer höheren Schilf-Konzentration durchgeführt. Es wurde in der Durchführung nichts verändert bis auf die eingesetzte Schilfmenge. Die eingesetzte Schilfmenge wurde auf 26,0 g (Feuchtmasse; entspricht 4,6% TS) festgelegt. In der nachfolgenden Tabelle 31 ist der Versuchsplan für die Messreihe bei 220°C dargestellt.

Tabelle 31: HTC von Schilf (4,6 % TS)

Reaktionszeit, h	220°C
0	X
2	X
4	X
24	X

4.6 Analyseverfahren

4.6.1 Bestimmung der Trockenmasse der HTC-Kohle

Die Bestimmung der Trockenmasse erfolgte nach DIN EN 14774-3. Eine Petrischale aus Glas wurde ausgewogen und das Gewicht als m_{leer} notiert. Die eingewogene Probe wurde in einem Trockenschrank (Memmert) bei 105 °C ca. 24 h getrocknet. Die Probe wurde dann aus dem Trockenschrank genommen, im Exsikkator abgekühlt und ausgewogen. Das Gewicht wurde als m_{trocken} notiert. Die Masse des Produktes (Hydrokohle) m_{prod} berechnet sich aus:

Formel 4: Bestimmung der Hydrokohle-Masse

$$m_{\text{prod}} = (m_{\text{trocken}} - m_{\text{leer}})$$

4.6.2 Kalorimetrische Analyse der Substrate und der Hydrokohlen

Die Enthalpie H ist der Wärmeinhalt eines Stoffes. Dieser setzt sich zusammen aus der Volumenarbeit $p \cdot V$ und der inneren Energie U .

Formel 5: Definition der Enthalpie

$$H = U + p \cdot V$$

U , p und V sind Zustandsgrößen. Damit ist die Enthalpie ebenfalls eine Zustandsgröße. Dies besagt, dass die Änderung der Enthalpie nur vom Anfangs- oder Endzustand des Systems abhängt. Die Änderung der Enthalpie bei konstantem Druck ist von der Temperaturdifferenz ΔT und der spezifischen Wärmekapazität c_p abhängig (Atkins & de Paula, 2005):

Formel 6: Beschreibung der Enthalpie-Änderung

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT$$

Die Temperaturänderung im Kalorimeter ist proportional der von der Reaktion abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge. Daher kann durch Messung der Temperaturdifferenz auf den Wärmeinhalt eines Stoffes geschlossen werden.

Die kalorimetrischen Bestimmungen wurden gemäß DIN 51900 mit einem IKA® C 200 Kalorimeter (IKA Werke Staufen) durchgeführt, das gemäß Anleitung mit vorgefertigten und zertifizierten Benzoessäuretabletten kalibriert wurde.

Die Tablette für die Brennwertanalyse musste zunächst hergestellt werden. Dazu wurde die Probensubstanz (HTC-Kohle) bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend in einer IKA-A11 Analysenmühle homogenisiert. In einer manuellen Presse wurde daraus eine Tablette gepresst und diese mit einer Feinwaage (Fa. Sartorius) auf 0,0001 g genau eingewogen.

Anschließend wurde das Aufschlussgefäß (siehe Abb. 21) vorbereitet.



Abbildung 21: Aufbau des Kalorimeter-Aufschlussgefäßes (IKA-Werke)

Dafür wurde der Zündfaden aus Baumwolle am Zünddraht des Aufschlussgefäßes befestigt und der Glastiegel in den Tiegelhalter eingehängt. Beim Einlegen der Tablette in den Tiegel wurde darauf geachtet, dass der Zündfaden unter der Tablette lag und mit diesem Kontakt hatte. Anschließend wurden 5 mL deionisiertes Wasser in das Aufschlussgefäß gegeben und der Deckel in das Aufschlussgefäß eingehängt.

Dann wurde die Überwurfmutter auf das Gefäß geschraubt und das Aufschlussgefäß an der Sauerstoffstation mit 30 bar Sauerstoff befüllt. Der Zündadapter wurde auf das Aufschlussgefäß geschoben und dieses auf die dafür vorgesehene Stelle im Kalorimeter platziert.

Zur Vorbereitung der Messung wurde das Gewicht der Tablette am Kalorimeter eingegeben. Danach wurden noch 2 L Leitungswasser (auf Raumtemperatur temperiert) in den Behälter des Kalorimeters gefüllt und der Deckel geschlossen. Dann wurde die Messung gestartet. Die isoperibole Messung nahm etwa 20 Minuten je Probe in Anspruch.

Nach der Messung wurde vom Gerät der Brennwert in MJ/kg angezeigt. Daraufhin wurde der Deckel geöffnet und das Wasser aus dem Kalorimeter abgelassen. Aus dem Aufschlussgefäß wurde der Restdruck abgelassen und danach wurden alle Teile von eventueller Asche gereinigt. Nun stand das Aufschlussgefäß für die nächste Befüllung zur Verfügung. Die relative Standardabweichung (5-fache Wiederholung der Verbrennung einer Probe) des Brennwertes betrug 0,2 %.

4.6.3 Elementaranalyse der Substrate und der Hydrokohlen

Die Elementaranalysen wurden an der Fakultät für Ressourcenmanagement (Fachgebiet Nachhaltige Energie- und Umwelttechnik) der HAWK in Göttingen durchgeführt. Hierfür wurden die trockenen Proben (105°C, 24h) in einer IKA-A11 Analysenmühle homogenisiert und in ausreichenden Mengen abgefüllt (ca. 100 mg). Anschließend wurden die Proben nach Göttingen verschickt.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden zwischen 10-20 mg Probenmenge durch Verbrennung zu CO₂, Wasser und einem Gemisch aus NO und NO_x oxidiert. Mit Hilfe von Kupfer wurden NO und NO_x zu Stickstoff reduziert. Die drei entstandenen Gase wurden absorbiert, nacheinander desorbiert und mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantitativ bestimmt (Hartmann et al., 2007). Der prozentuale Sauerstoffgehalt wurde durch Differenzbildung näherungsweise berechnet:

Formel 7: Näherungsweise Berechnung des Sauerstoffgehaltes

$$\eta(O) = 100\% - \eta(H) - \eta(C) - \eta(N) - \text{Asche}$$

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät vario EL der Fa. Elementar durchgeführt. Dieser CHNOS Elementaranalysator (seit 2013 waren teilweise auch Sauerstoff-Analysen möglich) ist ein Basisgerät für die quantitative Bestimmung von CHN bzw. O in festen Proben durch katalytische Rohrverbrennung der Proben, Abtrennung der Fremdgase, Auftrennung der gewünschten Messkomponenten und anschließender Wärmeleitfähigkeits-Detektion (WLD). Kalibriert wurde das Gerät, dreimal zu Beginn und dann nach jeweils 10 Proben, mit Acetanilid. Die Proben wurden bei der CHN-Analyse einer Doppelbestimmung unterzogen. In einer durchgeführten 5-fachen Wiederholung betrug die relative Standardabweichung des Kohlenstoff-Gehaltes 0,4%.

4.6.4 Aschebestimmung der HTC-Kohlen

Die HTC-Kohle der karbonisierten Biomassen (LPM, Laub, Rübenblatt und Schilf) wurde auf den Asche-Gehalt analysiert. Die Aschebestimmung der Biomassesubstrate ist in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Bei den Reinsubstanzen, wie u.a. Cellulose und Xylose, wurde darauf verzichtet, da der Mineraliengehalt relativ gering sein sollte. Ein hoher Asche-Gehalt in den Kohle-Proben könnte den maximal erreichbaren Kohlenstoffgehalt herabsetzen. Bei einem hohen Aschegehalt des Substrates (u.a. Rübenblatt) steigt der Kohlenstoffgehalt mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur nicht mehr an. Es kommt dann verstärkt zu einer Anreicherung der Asche in der Kohle (Pieper, 2013). Der Aschegehalt muss auch bei der Berechnung des Sauerstoffgehaltes in Formel 7 berücksichtigt werden. Es wurde daher je Biomasseart Kohleproben ausgewählt, bei denen eine fortschreitende Karbonisierung deutlich wurde. Für diese Beurteilung wurden vorliegende Versuchs- und Analysedaten herangezogen.

Die Aschebestimmung erfolgte nach der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Methode. Die finalen Asche-Gehalte für LPM-, Laub-, Rübenblatt- und Schilf-Kohlen sind in Tabelle 32 zusammengefasst. Für Rübenblatt wurden die Aschegehalte aller Proben bestimmt, da die Aschegehalte größer sind und stärker schwanken. Sämtliche Aschegehalte für die Rübenblatt-Kohlen sind in Tab. 46 im Anhang zu finden.

Tabelle 32: Finale Asche-Gehalte der HTC-Kohlen

HTC-Kohle	Aschegehalt, %
Landschaftspflegematerial	1,9
Rotbuchenlaub	6,8
Schilf	2,8
Rübenblatt	ca. 23

4.6.5 REM-Analysen der Biomassesubstrate und HTC-Kohlen

Die REM-Analysen wurden für Biomassesubstrate (Binsen, Laub u. Rübenblatt) und deren HTC-Kohlen durchgeführt. Beim Schilf wurde nur die HTC-Kohle analysiert, da keine ausreichende Substratmenge mehr vorlag. Die Proben wurden vor der Analyse getrocknet (105°C).

Die REM-Aufnahmen wurden am REM-Gerät der Fa. Jeol (Scanning Microscope, JSM-6400) ausgeführt

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl über das abzubildende Objekt (Kohleprobe) gerastert und dadurch ein vergrößertes Bild der Objektoberfläche dargestellt. Der Elektronenstrahl wird an einer Kathode erzeugt und durch Anlegen einer Spannung (20 kV) im elektrischen Feld beschleunigt. Die Vergrößerungsfaktoren wurden von 350 – 11.000 variiert. So war es möglich, die Gestalt der Biomassestruktur und Kohle-Kügelchen darzustellen.

4.6.6 AAS-Analysen

Vorbereitend für die Analyse mittels Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) auf Eisen und andere Metalle wurden die Biomasse bzw. die zu untersuchenden HTC-Kohlen einem Mikrowellenaufschluss unterzogen.

Dafür mussten die Proben homogenisiert und luftgetrocknet vorliegen. Die Homogenisierung wurde mit einer IKA-A11 Analysenmühle ausgeführt. Anschließend wurden etwa 0,3 g Probe eingewogen und in Teflon-Behälter überführt. Der Aufschluss wurde je Probe doppelt durchgeführt (Doppelbestimmung). In die Teflon-Behälter wurde dann 7 mL Salpetersäure (suprapur, Firma: Merck) gegeben. Das Probenvolumen wurde durch Zugabe von Wasser auf 20 mL eingestellt. Der Aufschluss wurde in einer Mikrowelle (Mars Xpress, CEM) durchgeführt. Der Mikrowellenaufschluss wurde nach einem Temperaturprogramm (Elektrische Leistung 800 W) durchgeführt. Die Teflon-Behälter wurden innerhalb von 15 min. auf 180 °C erhitzt, danach wird die Temperatur für 15 min. konstant gehalten. Nach dem Mikrowellenaufschluss waren alle Proben vollständig aufgelöst.

Die erhaltenen Flüssigphasen aus dem Mikrowellenaufschluss sowie die Flüssigphasen nach der HTC von LPM mit Eisenzusatz wurden vor der AAS-Analyse filtriert, um mögliche Schwebstoffe zu entfernen. Die Probelösungen wurden anschließend mittels AAS untersucht. Die AAS-Analysen wurden von Frau Niehoegen am Atomabsorptionsspektrometer der Firma Perkin Elmer (Typ 3110) durchgeführt.

Das Grundprinzip der Atomabsorptionsspektroskopie besteht darin, dass eine Lichtquelle Licht verschiedener Wellenlängen mit einer bestimmten Intensität emittiert. Eine Gasflamme überführt die Bestandteile einer zu untersuchenden Probe in anregbare Atome. Nach Schwächung des Lichtstrahles in der Atomwolke wird seine Intensität hinter der Atomisierungseinheit gemessen und mit der Intensität des ungeschwächten Lichtes verglichen. Es wird detektiert, wie viel des eingestrahnten Lichtes einer bestimmten Wellenlänge durch das zu messende Element absorbiert wird. Bei der Flammentechnik wird die gelöste Probe zunächst in ein Aerosol überführt. Dazu wird die Probe mit einem pneumatischen Zerstäuber in eine Mischkammer hinein

zerstäubt und mit Brenngas verwirbelt. Die Konzentration des jeweiligen Elements wurde durch Auswertung von Kalibriergeraden ermittelt.

4.6.7 DOC-Analysen

Der gelöste organische Kohlenstoff in der flüssigen Phase wurde nur für die Versuche zur Prozesswasserrückführung untersucht. Die nach dem HTC-Prozess erhaltenen Flüssigphasen (120 mL) wurden in Schott-Duran Glasflaschen (250 mL) überführt und anschließend bis zum Versand in einem Kühlschrank gelagert. Die Proben wurden an die Eurofins Umwelt Nord GmbH verschickt und dort nach der DIN 1484 analysiert. Diese DIN-Norm beschreibt die Wasseranalyse auf TOC und DOC. Der in Lösung vorliegende organische Kohlenstoff wird zu CO₂ oxidiert, das dann über spektroskopische Methoden erfasst werden kann.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Zusammensetzung der Biomassesubstrate

Bei der Analyse der Biomassezusammensetzung werden nur Cellulose und Hemicellulose erfasst. Als Hemicellulose-Zucker werden bei der Auswertung Arabinose, Galactose, Xylose und Mannose zusammengefasst. Der Rückstand nach der zweistufigen Hydrolyse entspricht bei Holzproben weitestgehend dem Ligningehalt. Der hohe Anteil nicht identifizierter Bestandteile bei den Rübenblättern kann auf einen hohen Asche- und Extraktstoffgehalt zurückzuführen sein bzw. auf weitere Bestandteile, die mit der Analyse nicht erfasst werden. Des Weiteren muss auch der Proteingehalt der Biomassen berücksichtigt werden. Beim nicht identifizierten Rückstand muss neben dem nicht erfassten Lignin auch noch die Asche berücksichtigt werden. Der Gehalt an Lignin wird aus der Differenz von 100% und der Summe aus Cellulose-, Hemicellulose-, Protein- und Aschegehalt bestimmt (Formel 8).

Formel 8: Berechnung Lignin-Gehalt

$$\eta(\text{Lignin}) = 100\% - \eta(\text{Cellulose}) - \eta(\text{Hemicellulose}) - \eta(\text{Protein}) - \text{Asche}$$

Die daraus ermittelten Ergebnisse sind in den Tabellen 33 und 34 zusammengefasst.

Tabelle 33: Zusammensetzung Biomasse (Thünen-Institut Hamburg)

Bestandteile	LPM	Rotbuchenlaub	Rübenblatt (1. Ernte)
Cellulose	29,3 %	14 %	10,9 %
Hemicellulose	20,7 %	10,8 %	8,0 %
Lignin	35 %	62,1 %	31,35 %
Rohprotein	11 %	3,1 %	25,8 % (2. Ernte)
Asche	4 %	10 %	23,95 % (2. Ernte)

Tabelle 34: Zusammensetzung Biomasse (Thünen-Institut Braunschweig)

Bestandteile	Schilf	Rübenblatt (2. Ernte)
Cellulose	20,39 %	8,77 %
Hemicellulose	18,76 %	10,32 %
Lignin	55,95 %	31,16 %
Rohprotein	1,8 %	25,8 %
Asche	3,1 %	23,95 %

Man erkennt an diesen beiden Tabellen sehr gut, dass für Rübenblatt nahezu identische Ergebnisse von beiden Instituten vorliegen. Das Rübenblatt hat einen sehr niedrigen Gehalt an Cellulose sowie Hemicellulose, während der Anteil von Asche und Proteinen zusammen 50 % ausmacht. Eine ähnliche Zusammensetzung wird auch vom Institut für Zuckerrübenforschung in Göttingen angegeben (Abb. 22) (Zuckerrübenforschung, 2014).

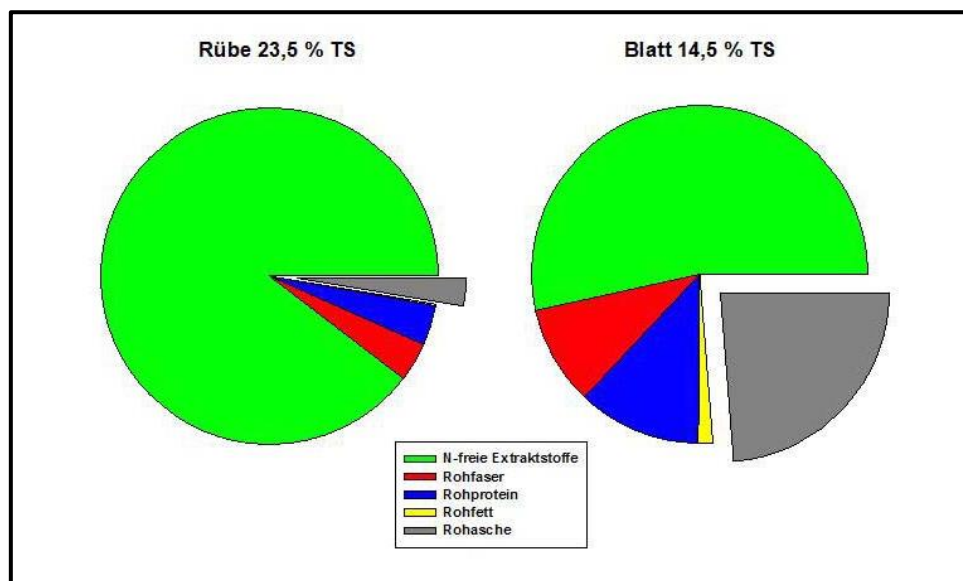


Abbildung 22: Zusammensetzung Zuckerrübe und Rübenblatt (Zuckerrübenforschung, 2014)

Das Rübenblatt besteht zu 19 % aus Cellulose und Hemicellulose. Rotbuchenlaub besteht zu 24 % aus diesen beiden Komponenten. Beim Rotbuchenlaub fällt insbesondere der hohe Lignin-Gehalt von über 60 % auf. Biomassen mit sehr hohen Lignin-Gehalten sind nicht gut geeignet für den HTC-Prozess. Schilf besteht dagegen zu

39 % aus Cellulose und Hemicellulose, das Landschaftspflegematerial sogar zu 50 %. Des Weiteren weisen die Biomassesubstrate verschiedene Kohlenstoffgehalte auf, die in Tab. 35 dargestellt sind.

Tabelle 35: Kohlenstoffgehalt der Biomassesubstrate

Biomasse	C-Gehalt, %
LPM	47,85
Rotbuchenlaub	49,32
Rübenblatt, 1. Ernte	41,49
Rübenblatt, 2. Ernte	45,41
Schilf	47,52

5.2 Struktur der Hydrokohlen (REM)

In der Literatur wird der Mechanismus der Hydrothermalen Karbonisierung durch die Ausbildung von Kohlekügelchen beschrieben. Zudem wird infolge des Prozesses die Biomassestruktur abgebaut. Die Bildung der Kohlekügelchen wird durch die Geschwindigkeit der Biomassehydrolyse und die darauffolgende Polymerisation der Intermediate (u.a. Hydroxymethylfurfural) beeinflusst (Titirici, 2013). REM-Analysen der Proben können über mögliche Strukturänderungen sowie Mikrosphären-Bildung Hinweise liefern.

In der Literatur beschreiben Falco et al. (2011) die Strukturänderung von Roggenstroh infolge der HTC. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen von ca. 180°C bleibt die Struktur weitestgehend intakt. Erst bei höheren Temperaturen wird das Biomasse-Netzwerk angegriffen und die Ausbildung sphärischer Kohlekügelchen erfolgt.

Titirici et al. (2007) publizieren zudem Aufnahmen von Kiefernadeln, deren Struktur sich infolge der HTC bei 200°C und 12h auflöst. Durch diese Hydrolyse mit anschließender Karbonisierung bilden sich 20-200 nm große Kohle-Nanopartikel heraus. Des Weiteren werden auch Aufnahmen von karbonisiertem Eichenlaub gemacht, wobei dort die Struktur erhalten bleibt. Dies wird mit dem vorhandenen Ligningerüst erklärt.

Die löslichen Komponenten der Biomasse bilden die Kohlekügelchen aus, die sich dann an der erhaltenen Biomasseoberfläche anlagern.

Funke et al. (2013) zeigen REM-Aufnahmen von karbonisiertem Gärrest und Stroh bei 230°C und 6h Haltezeit. Auch deren Abbildungen zeigen nur einige wenige sphärische Partikel.

In den Abbildungen 23-26 sind eigene REM-Aufnahmen für die Biomassesubstrate sowie deren Hydrokohlen dargestellt. Die ausgeprägten kugelförmigen Mikrosphären sind insbesondere bei Binsen, Rübenblatt und Schilf sehr gut erkennbar. Zum Teil scheinen sich auch Bruchstücke aus dem Biomassegerüst herauszulösen, wobei die Biomassestruktur aber noch intakt ist. Diese Resultate stimmen sehr gut mit der Publikation von Titirici überein (Titirici, 2013).

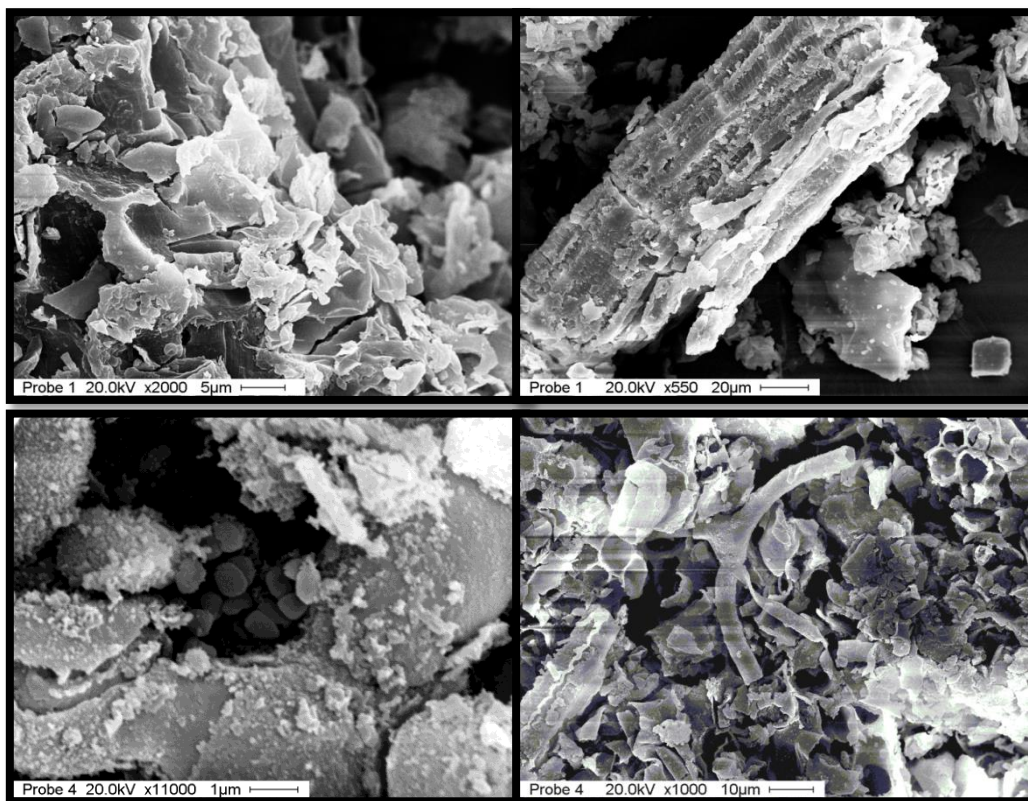


Abbildung 23: REM-Aufnahmen von Laub (Probe 1) und der Laub-Kohle (220°C, 10h, Probe 4)

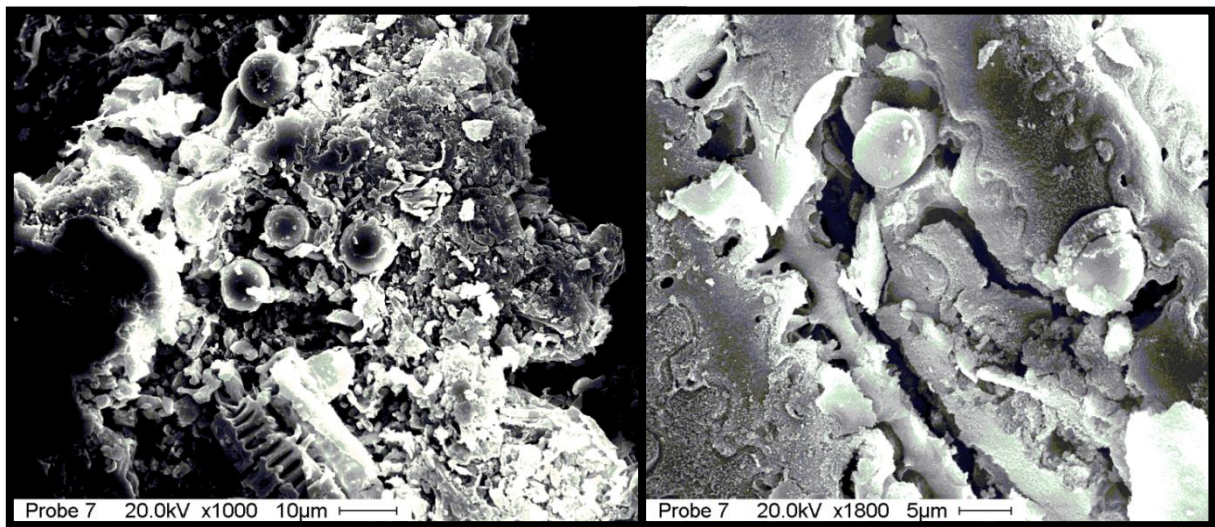


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Schilf-Kohle (220°C, 4h, Probe 7)

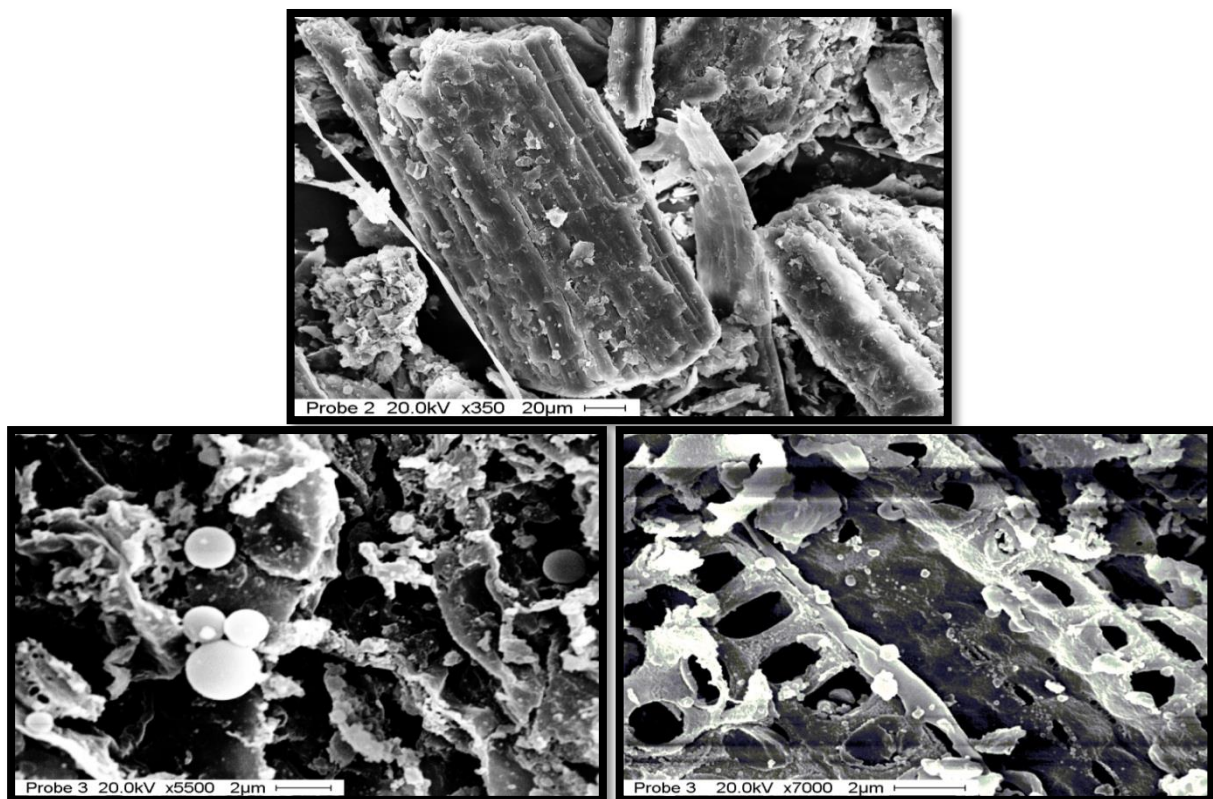


Abbildung 25: REM-Aufnahmen der Binsen (Probe 2) sowie der Binsen-Kohle (180°C; Probe 3)

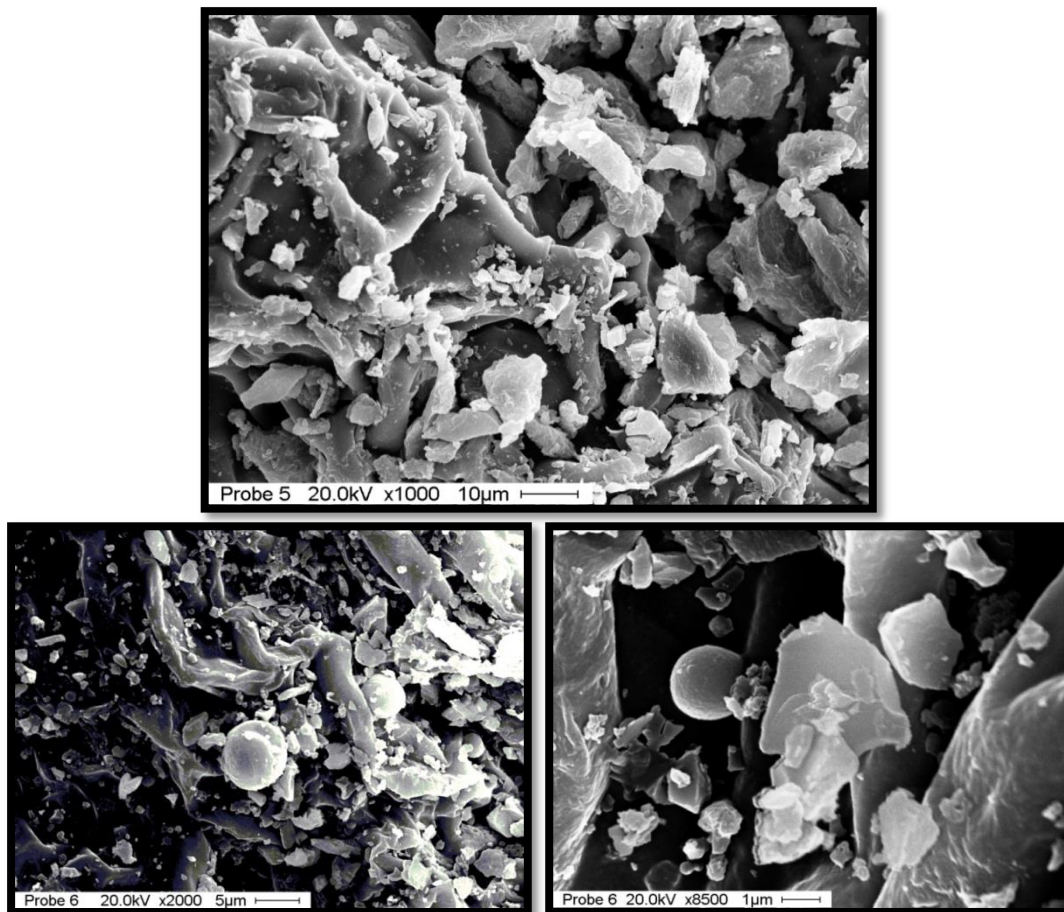


Abbildung 26: REM-Aufnahmen von Rübenblatt (2. Ernte, Probe 5) und Rübenblatt-Kohle (220°C, 2h, Probe 6)

Anhand des Größenmaßstabs liegt der Durchmesser dieser Partikel bei den Rübenblattproben im Bereich von 2 bis 7 μm . Es haben sich beim Schilf kugelförmige Partikel auf der Oberfläche der Biomasse gebildet, die anhand des Größenmaßstabs einen Durchmesser im Bereich von 7 bis 8 μm aufweisen. Bei den Binsen haben die Kohlekügelchen einen Durchmesser von 2 bis 3 μm .

5.3 Cellulose

In den nun folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Cellulose vorgestellt, diskutiert und mit der Fachliteratur verglichen. Im ersten Unterkapitel werden die wichtigsten Resultate der Versuchsreihen (Feststoffausbeute, Kohlenstoffgehalt und Brennwert) dargestellt, anschließend werden das kinetische Modell sowie die Resultate der kinetischen Berechnungen vorgestellt.

5.3.1 Einfluss Reaktionsparameter und Substratkonzentration

Die Hydrothermale Karbonisierung von Cellulose wurde im Temperaturbereich von 180-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (mit Zitronensäure) liegt bei 4,15. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohlen ist in Abb. 27 dargestellt.

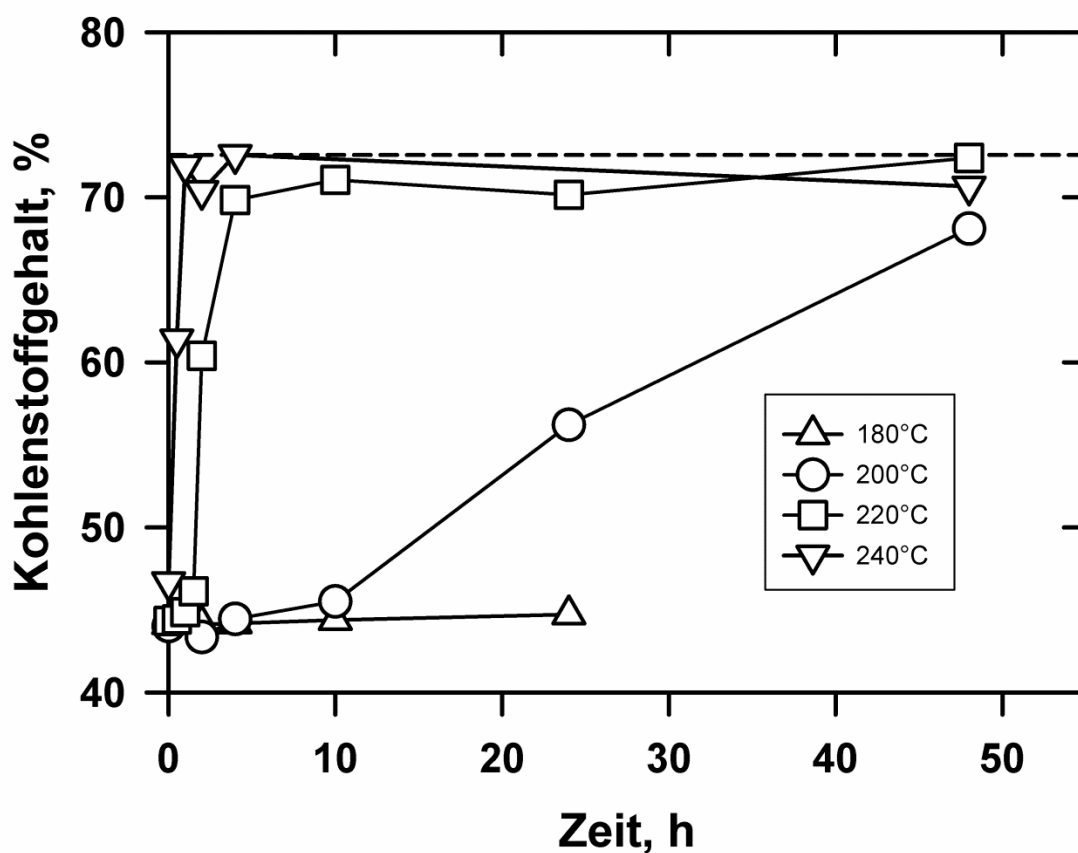


Abbildung 27: Effekt der Temperatur auf die HTC von Cellulose (0,2 g/L Zitronensäure)

Zum Beginn der Zeitachse ($t=0$) in Abb. 27, wo die Starttemperatur erreicht wird, ist der Kohlenstoffgehalt des Feststoffes selbst bei 240°C (C: 46,69 %) nur wenig höher als beim Ausgangssubstrat (C: 44,15 %). Bei 180 °C wird keine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes ersichtlich. Bei 200°C setzt die Karbonisierung spät ein. Das wurde auch in der Literatur berichtet und mit der Widerstandsfähigkeit der mikrokristallinen Struktur von Cellulose erklärt (Reza et al., 2014). Die HTC von Cellulose bei 200°C erreicht erst nach 48 h einen Kohlenstoffgehalt von 68,1 %, während bei 240 °C nach 4 h ein maximaler Kohlenstoffgehalt von 72,6 % erreicht wird. Die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes und die gleichzeitige Abnahme des Wasserstoffgehaltes (H: 4,6 %) kann mit den ablaufenden Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsprozessen beschrieben werden (Funke & Ziegler, 2010). Vergleichbare Kohlenstoffgehalte von ca. 71 % werden auch in der Literatur berichtet (Kruse et al., 2011) (Sevilla & Fuertes, 2009) (Reza et al., 2014). Für die HTC von Cellulose scheinen Temperaturen ab 220 °C vorteilhaft zu sein.

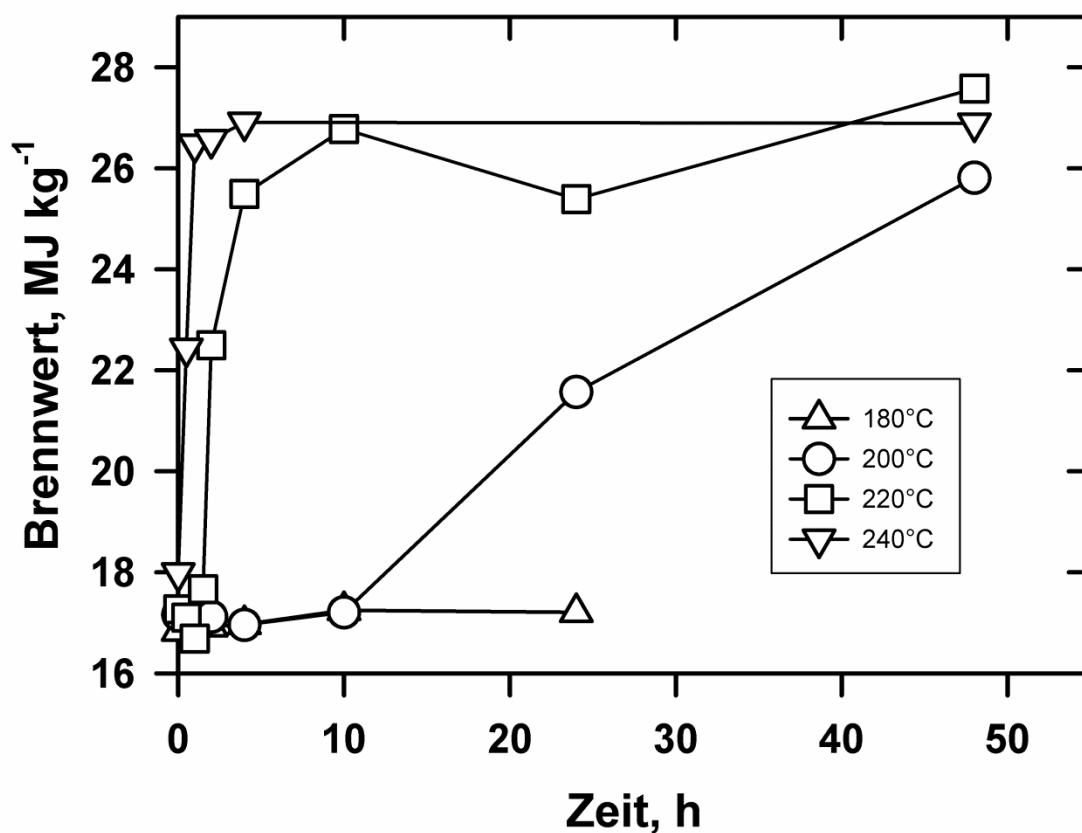


Abbildung 28: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf des Brennwertes der Hydrokohle aus Cellulose (0,2 g/L Zitronensäure)

Der Brennwert der Hydrokohlen wird hauptsächlich durch deren Kohlenstoffgehalt bestimmt. Daher ähnelt der zeitliche Verlauf der Brennwerte in Abbildung 28 sehr stark der Abbildung 27. Die Energieverdichtung führt zu Hydrokohlen mit Brennwerten von ca. 27 MJ/kg. Die Brennwerte und Kohlenstoffgehalte zeigen deutlich, dass die HTC von Cellulose bevorzugt bei Temperaturen von 220°C und 240°C abläuft. Dies wird auch am zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die verschiedenen Temperaturen deutlich (Abb. 29). Die Feststoffausbeute wird nach der folgenden Formel berechnet:

Formel 9: Berechnung der Feststoffausbeute

$$\text{Feststoffausbeute [\%]} = \frac{\text{Trockenmasse Hydrokohle [g]}}{\text{Trockenmasse Substrat [g]}}$$

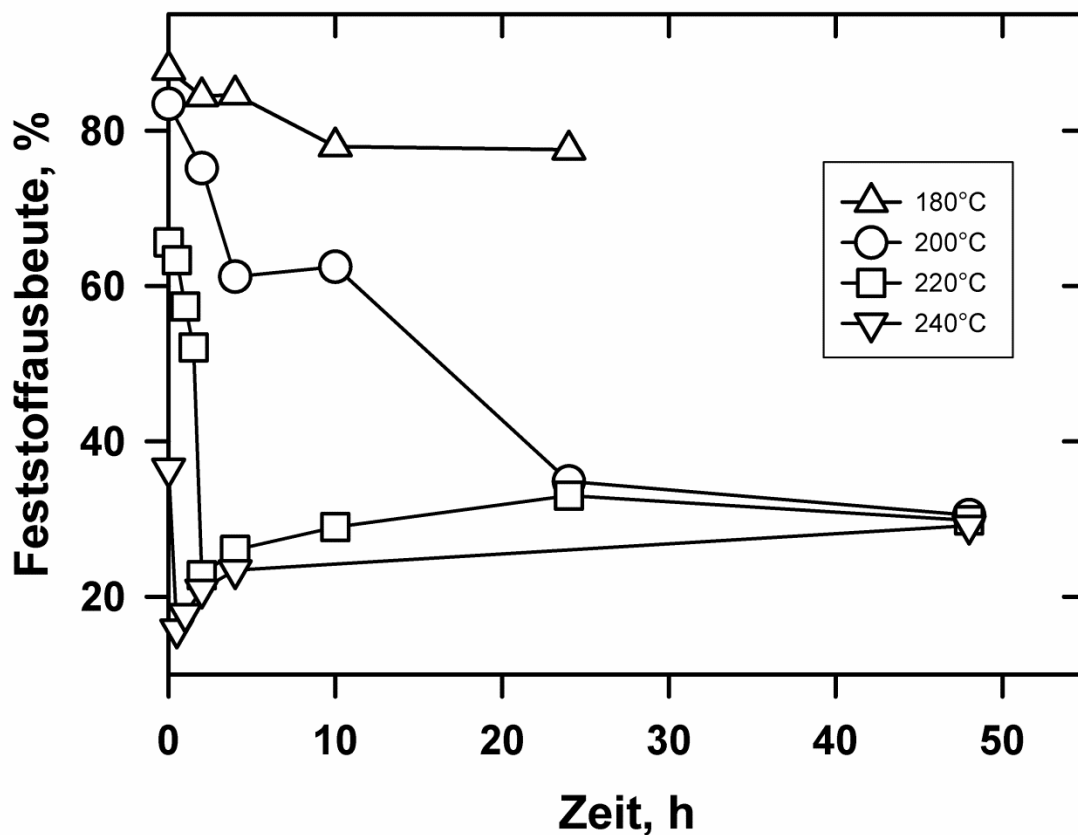


Abbildung 29: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute aus Cellulose (0,2 g/L Zitronensäure)

Diese Formel wird auch in den weiteren Auswertungskapiteln verwendet. Bei 180 °C sinkt die Feststoffausbeute nur bis auf 77 %. Einige kristalline Bestandteile der Cellulose lösen sich in Wasser bei 180°C, sodass die Feststoffausbeute kleiner als erwartet ist. Dagegen scheint bei 200°C die Cellulose sich aufzulösen und ausgehend davon Hydrokohle auszubilden. Diese Annahme korreliert auch mit den Abbildungen 27 und 28. Bei 220 °C sowie auch bei 240 °C wird die Cellulose schon zu kürzeren Reaktionszeiten hydrolysiert, was ein Minimum in der Feststoffausbeute hervorruft. Bei 240°C tritt dieses Minimum bei kürzeren Reaktionszeiten auf als bei 220°C. Die folgende Hydrokohle-Bildung, ausgehend von den gelösten Intermediaten, führt zu einem Anstieg der Feststoffausbeute (Abb. 29).

Es ist bekannt, dass höhere Substratkonzentrationen die Bildung der Hydrokohlen begünstigt (Möller et al., 2011) (Knezevic et al., 2009). Cellulose-Versuche mit höherer Substratkonzentration (mit Zitronensäure) zeigen, dass eine höhere Cellulose-Konzentration zu höheren Feststoffausbeuten führt (Abb. 30). Die Kohlenstoffgehalte und die Brennwerte der Hydrokohlen werden davon nicht beeinflusst.

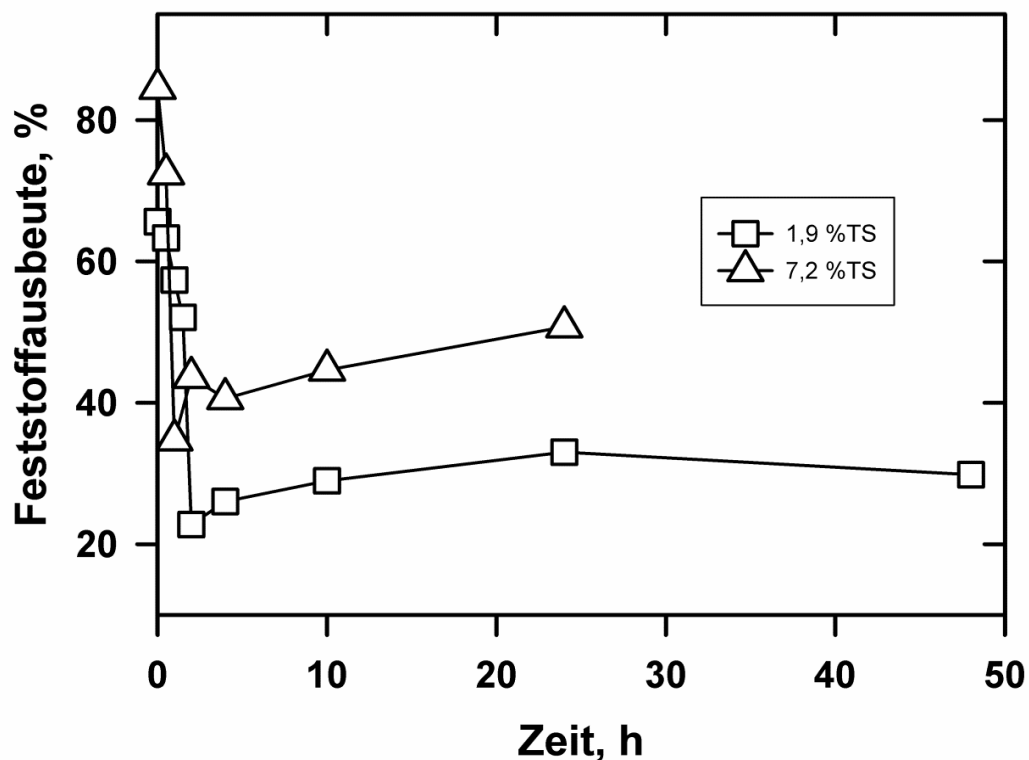


Abbildung 30: Einfluss der Cellulose-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure)

Bei beiden Konzentrationen durchläuft die Feststoffausbeute ein Minimum, aber auf unterschiedlichem Niveau. Nach 24 h beträgt die Feststoffausbeute 50,7 % (7,2 % TS-Reihe, 24 h) bzw. 33 % (1,9% TS-Reihe, 24 h). Die Versuchsdaten zur HTC von Cellulose sind im Anhang aufgeführt (Tab. 47).

5.3.2 Kinetisches Modell für die HTC von Cellulose

Ein kinetisches Modell für die HTC von Cellulose (A) wird im Anschluss an die Experimente entwickelt. Die mikrokristalline Cellulose (A) hydrolysiert zu Glucose und durch Dehydratisierung von Glucose bildet sich Hydroxymethylfurfural (B). Die Polymerisation von Hydroxymethylfurfural führt zur Ausbildung der Hydrokohle (C) (Falco et al., 2011). Die Umwandlung der Cellulose zur Hydrokohle wird durch die Abbildung 31 beschrieben.

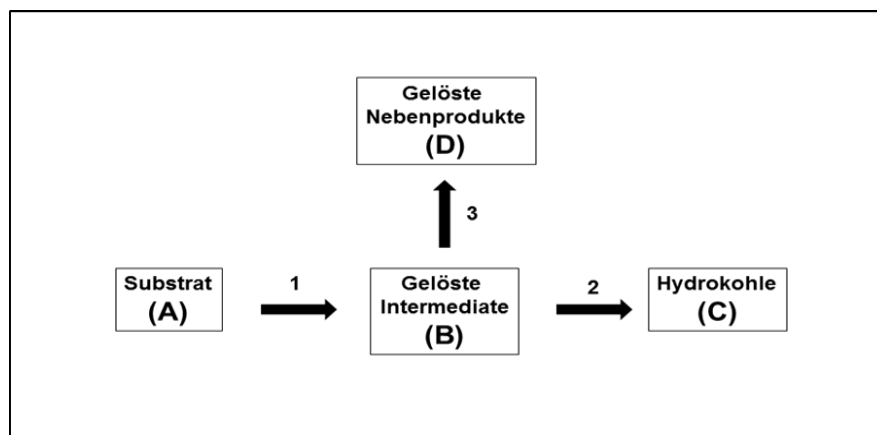


Abbildung 31: Modellansatz zur Bildung von HTC-Kohle

Hydroxymethylfurfural (B) kann aber auch zu Levulinsäure und Ameisensäure reagieren, die als flüssige Nebenprodukte (D) zusammengefasst werden (Liebeck et al., 2013). Die Bildung der Hydrokohle ist begünstigt bei einer hohen Konzentration der Intermediate. In einem kinetischen Modell kann dies durch eine höhere Reaktionsordnung beschrieben werden. Um die Stöchiometrie zu vereinfachen werden die Konzentrationen der Komponenten A, B, C und D definiert als $[g_{\text{Kohlenstoff}}/L]$. Die Kinetik (Abb. 31) kann durch folgende Differentialgleichungen beschrieben werden:

Formel 10: Zeitliche Änderung der Konzentration von A

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

Formel 11: Zeitliche Änderung der Konzentration von B

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B^n - k_3 c_B$$

Formel 12: Zeitliche Änderung der Konzentration von C

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B^n$$

Formel 13: Zeitliche Änderung der Konzentration von D

$$\frac{dc_D}{dt} = k_3 c_B$$

Die Reaktionen (1) und (3) werden als Reaktionen 1. Ordnung angenommen, während die Bildung der Hydrokohle (Reaktion 2) mit einer höheren Reaktionsordnung beschrieben werden muss. Die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstanten (k_1 , k_2 , k_3) wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

Formel 14: Arrhenius-Gleichung

$$k_x = k_{x,0} e^{\frac{E_{A,x}}{RT}}$$

Daher müssen 7 Parameter ($k_{1,0}$, $k_{2,0}$, $k_{3,0}$, $E_{A,1}$, $E_{A,2}$, $E_{A,3}$, n) bestimmt, die verfügbaren Informationen sind aber begrenzt. Deshalb wird die Hydrokohle (C) mit dem maximalen Kohlenstoffgehalt definiert (72,56 % bei Cellulose). Einen ähnlichen Ansatz findet man für Pyrolysekohle in der Literatur (Mosteiro-Romero et al., 2014). Durch diese Definition kann der gemessene Kohlenstoffgehalt x_c benutzt werden, um den Anteil $(1-y)$ des Substrates (A), Cellulose mit einem C-Gehalt von 0,4415, und den Anteil y der Hydrokohle (C) im Feststoff zu berechnen:

Formel 15

$$x_c = 0,4415(1-y) + 0,7256 y$$

Wenn y bekannt ist, dann kann auf Grundlage der Feststoffkonzentration $c_{\text{Feststoff}}$ die Konzentrationen von A und C berechnet werden:

Formel 16

$$c_A = (1 - y) \cdot c_{\text{Feststoff}} \cdot 0,4415$$

Formel 17

$$c_c = y \cdot c_{\text{Feststoff}} \cdot 0,7256$$

Dabei wird für A und C die Konzentration [$\text{g}_{\text{Kohlenstoff/L}}$] verwendet. Die Differentialgleichungen (Formel 10-13) werden numerisch (Runge-Kutta-Verfahren) im Rahmen einer nicht-linearen Regression (Simplex-Verfahren) gelöst. Die Minimierung der Fehlerquadrate für die Konzentrationen A und C wird durch Anpassung der Parameter im Programm Modelmaker erreicht. Die Parameter sind die kinetischen Konstanten sowie die Reaktionsordnung n für die Reaktion von B zu C.

Für die numerische Integration sind Startwerte bei $t=0$ notwendig, experimentelle Werte sind aber nur für A und C bekannt. Die Aufteilung der gelösten Substanzen in B und D ist nicht bekannt. Unter der Annahme von $c_B(t=0)/c_D(t=0) = 1$ wird zunächst eine Modellierung ausgeführt, die optimierte Parameter hervorbringt. Diese Parameter werden dann genutzt, um den zeitlichen Verlauf aller Komponenten (A, B, C, D) unter isothermen Bedingungen von reinem A bis hin zur Feststoffausbeute (A+C) bei $t=0$ zu simulieren. Neue Startwerte für B und D werden so erhalten und für die weitere Parameter-Optimierung verwendet. Diese Prozedur wird so lang ausgeführt, bis eine stabile Lösung vorliegt. Die berechneten Werte für u.a. y , c_A und c_c sind im Anhang dieser Arbeit aufgelistet (Tab. 48).

5.3.3 Modellierung der HTC von Cellulose

Die experimentell erhaltenen Daten für die Cellulose-Versuche werden mit dem zuvor beschriebenen Modell kinetisch ausgewertet. Die erhaltenen kinetischen Parameter für die HTC von Cellulose sind in Tabelle 36 zusammengefasst. Dabei wurde C als Hydrokohle aus Cellulose mit dem maximalen Kohlenstoffgehalt von 72,6 % definiert.

Tabelle 36: Optimierte Werte der Modell-Parameter für die HTC von Cellulose ($R^2 = 0,966$)

Parameter [Einheit]	Wert
$k_{1,0} [h^{-1}]$	$2,33 \times 10^{23}$
$k_{2,0} [L^{1,25} g^{-1,25} h^{-1}]$	$2,63 \times 10^{10}$
$k_{3,0} [h^{-1}]$	$1,52 \times 10^{16}$
$E_{A,1} [kJ mol^{-1}]$	222,5
$E_{A,2} [kJ mol^{-1}]$	115,9
$E_{A,3} [kJ mol^{-1}]$	164,9
$n [-]$	2,25

Wie erwartet ist die Aktivierungsenergie für die Hydrolyse der mikrokristallinen Cellulose (222,5 kJ/mol) von A zu B größer als die Aktivierungsenergien der Folgereaktionen von B zu C (115,9 kJ/mol) bzw. B zu D (164,9 kJ/mol). Die Reaktionsordnung n für die Reaktion von B zu C ist größer als 1, was für die Polymerisation der flüssigen Intermediate zur Hydrokohle auch erwartet werden kann. Die Aktivierungsenergie $E_{A,1}$ liegt zudem im Bereich der in der Literatur publizierten Werte. Sribala und Vinu (2014) geben für die Hydrolyse von Cellulose zur Glucose einen Bereich von 127-188 kJ/mol an. Peterson et al. (2008) analysieren die Daten von verschiedenen Literaturquellen unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung und ermitteln eine Aktivierungsenergie von 215 kJ/mol für die Cellulose-Zersetzung im Temperaturbereich von 210-370°C. Kupiainen et al. (2014) geben für die Umwandlung der Cellulose in Glucose eine Aktivierungsenergie von 201 kJ/mol an. Des Weiteren fällt bei Tabelle 36 auf, dass die Aktivierungsenergien für die Folgereaktionen ausgehend von B unter-

schiedliche Werte aufweisen. Daher scheint die Selektivität von der Temperatur abzuhängen. Niedrigere Temperaturen begünstigen die Bildung der Hydrokohle (C). Bei höheren Temperaturen wird die Bildung von Nebenprodukten (D) begünstigt, wodurch weniger Hydrokohle (C) entsteht. Die berechneten zeitlichen Verläufe der Konzentrationen von Substrat (c_A) und Hydrokohle (c_C) werden in den Abbildungen 32 und 33 mit den experimentellen Werten verglichen.

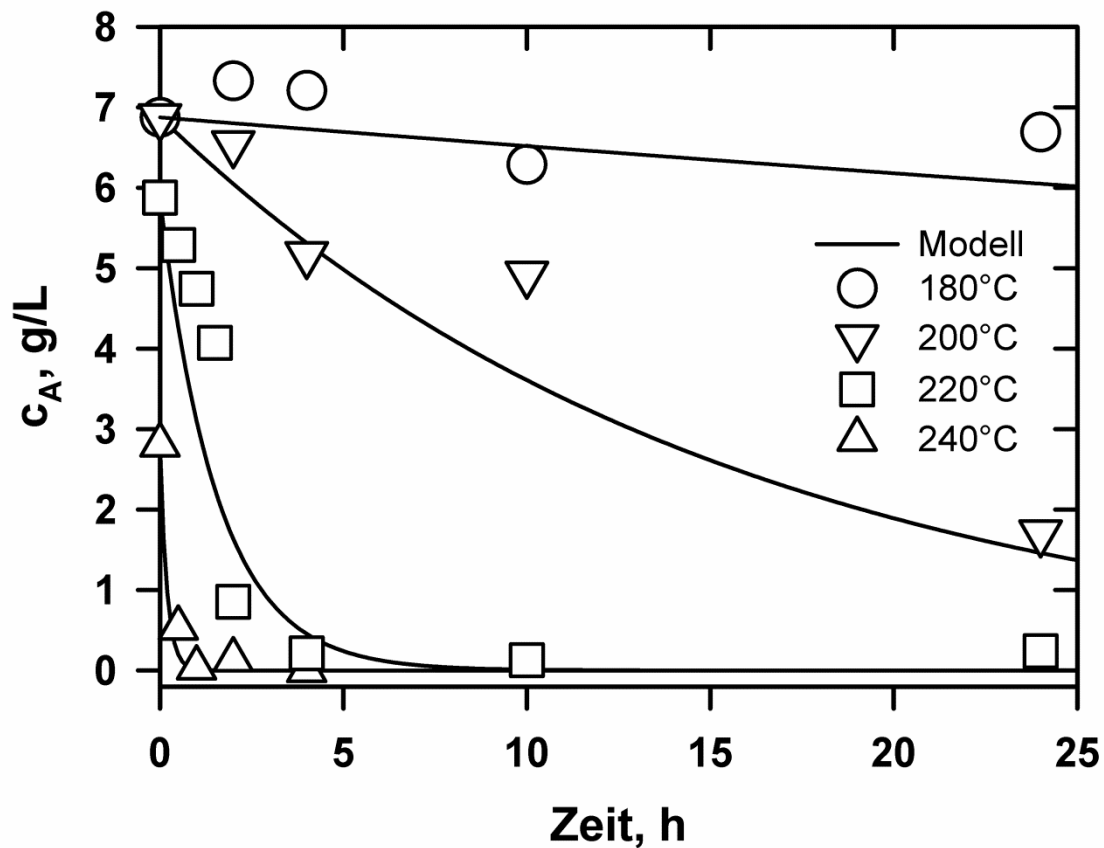


Abbildung 32: Einfluss der Temperatur auf die Cellulose-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure)

Die Beschreibung der Hydrolyse-Reaktion ist sehr gut (Abb. 32). Bei 240°C nimmt die Konzentration von A sehr schnell ab, sodass nach 1h Reaktionszeit kaum noch Cellulose vorliegt. Zudem ist am Ende der Aufheizphase über die Hälfte der Cellulose schon hydrolysiert.

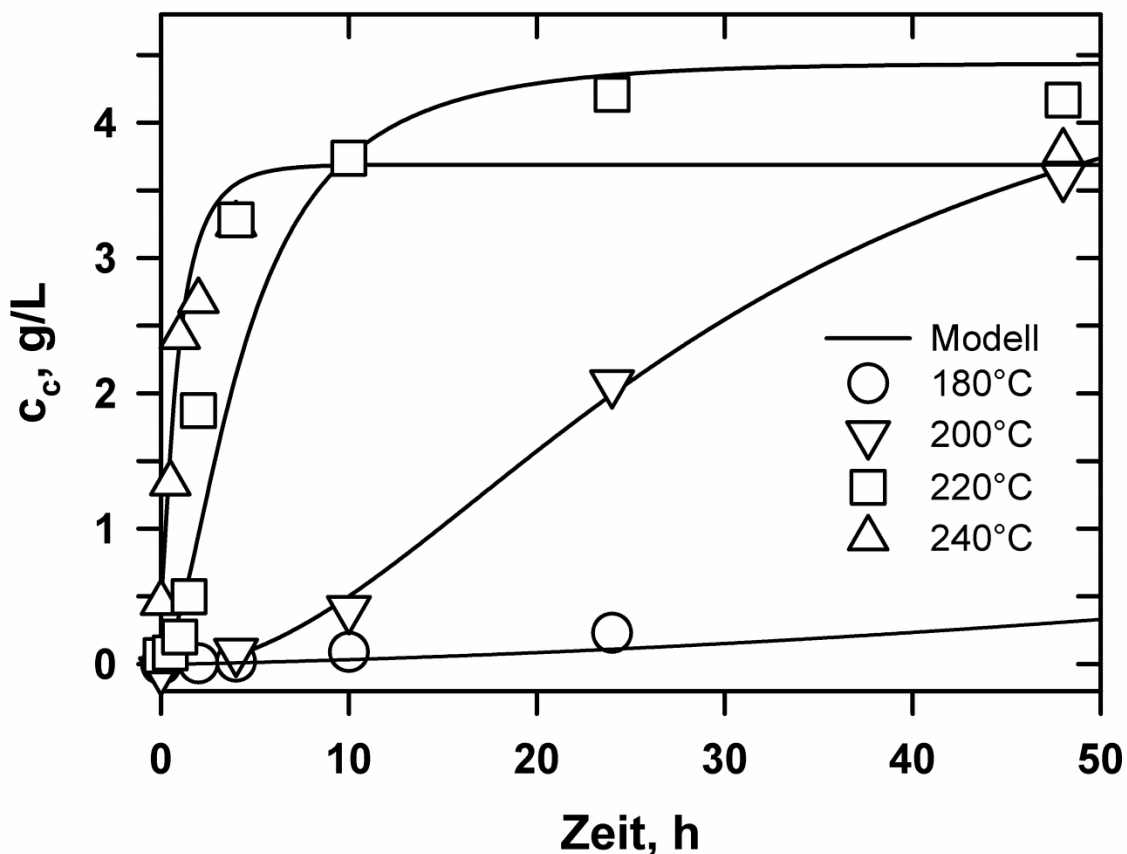


Abbildung 33: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung (0,2 g/L Zitronensäure)

Die Hydrokohle-Bildung wird durch das Modell ebenfalls sehr gut beschrieben (Abb. 33). Es fällt in Abb. 33 auf, dass die experimentellen Werte und die vom Modell berechneten Werte für C bei 240°C niedriger sind als für die Versuche bei 220°C. Die Bildung von Gasen in der letzten Periode der Aufheizphase kann dafür verantwortlich sein. Die Gasphase bei der HTC besteht zu über 90% aus CO₂; weiterhin treten auch kleinere Konzentrationen an CO und Methan auf (Funke & Ziegler, 2010).

Für mögliche Anwendungen der HTC wäre eine Temperatur von <230°C sinnvoll, da man so eine höhere Kohleausbeute erzielen kann. Die Abb. 33 macht auch deutlich, dass bei 180°C kaum C gebildet wird und dass die Hydrokohle-Bildung bei 200°C nach 10 h beginnt.

Daher werden die meisten Cellulose-Experimente, einschließlich der Variation der Substratkonzentration, bei 220°C durchgeführt. In den Abb. 34 und 35 ist der Konzentrationseffekt auf die Cellulose-Hydrolyse (Abb. 34) und Hydrokohle-Bildung (Abb. 35) dargestellt.

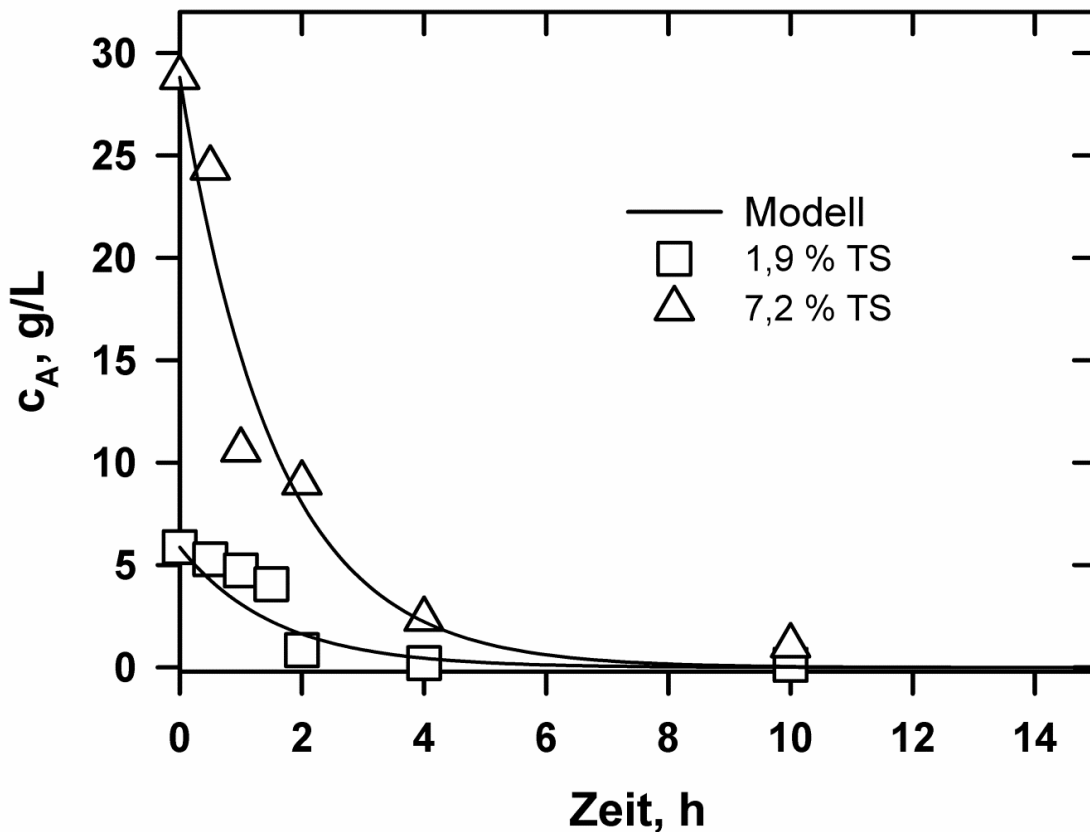


Abbildung 34: Cellulose-Konzentrationseffekt (Hydrolyse bei 220°C)

Die Bildung der Hydrokohle (Abb. 35) wird stark beeinflusst durch die Cellulose-Konzentration. Im betrachteten Konzentrationsbereich (1,9-7,2 % Trockensubstanz Cellulose) variiert die Endkonzentration an C stärker (4 - 26 g/L). Der zeitliche Verlauf der Hydrokohle-Bildung wird durch das Modell sehr gut beschrieben (Abb. 35). Eine hohe Substratkonzentration (A) und dementsprechend höhere Intermediatkonzentration (B) begünstigt eine höhere Konzentration an C.

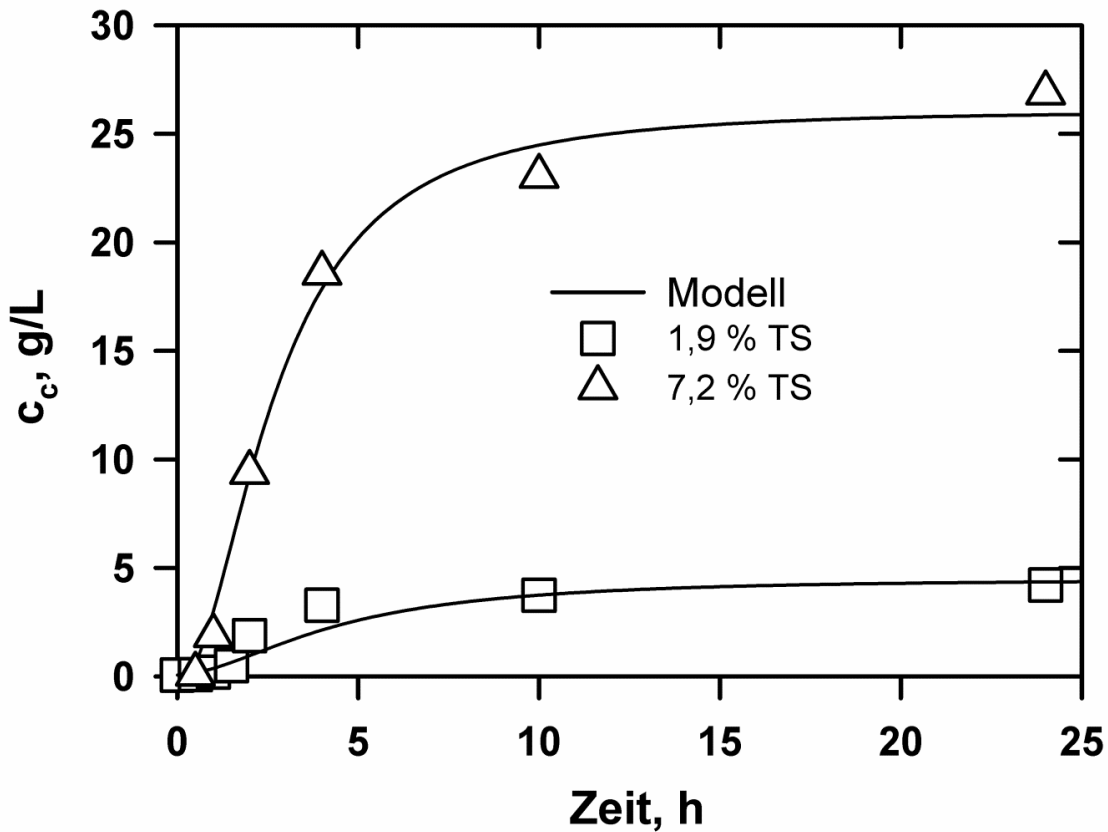


Abbildung 35: Cellulose-Konzentrationseffekt (Hydrokohle-Bildung bei 220°C)

Das Modell liefert auch den zeitlichen Verlauf der nicht gemessenen Konzentrationen B und D. Deren berechnete zeitliche Verläufe für die Cellulose sind in Abb. 36 dargestellt. Die Konzentration der Intermediate (B) durchläuft dabei ein Maximum.

Die berechneten zeitlichen Verläufe für die höchste Cellulosekonzentration sind in Abb. 37 dargestellt. Auch in dieser Abb. durchläuft die Konzentration an B ein Maximum. Bei einem Vergleich der beiden Abbildungen wird deutlich, dass durch die höhere Konzentration an Cellulose die Bildung an C stärker bevorzugt wird gegenüber der Bildung von Nebenprodukten D.

Die berechneten Werte sind in Tab. 48 (Anhang) aufgeführt.

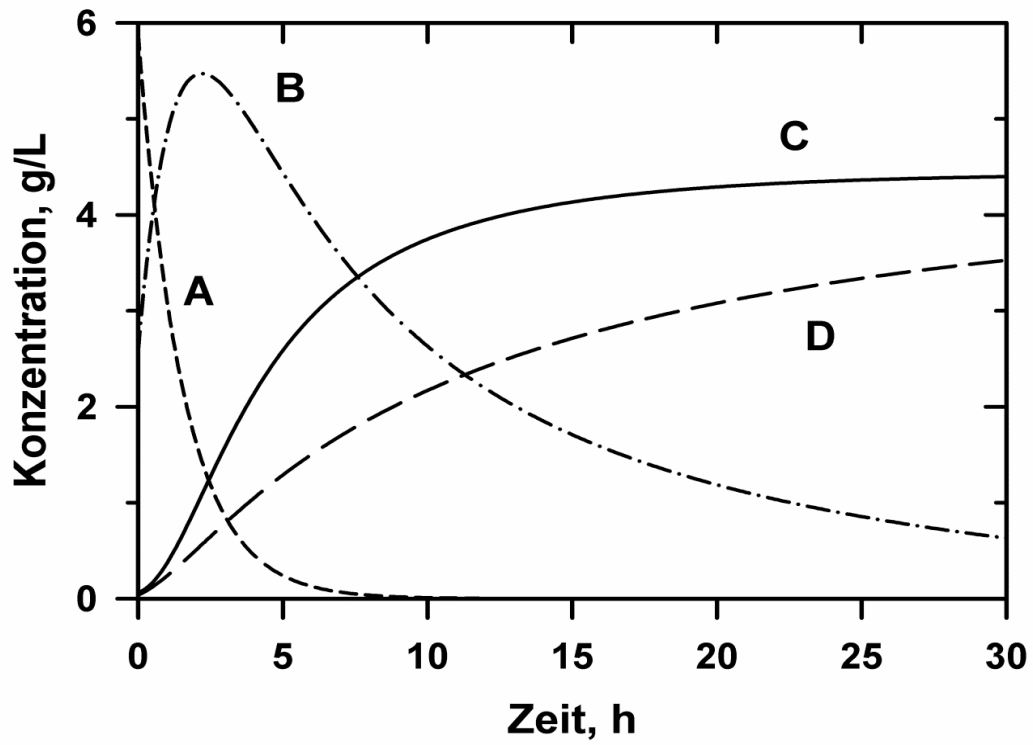


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 %TS; Cellulose)

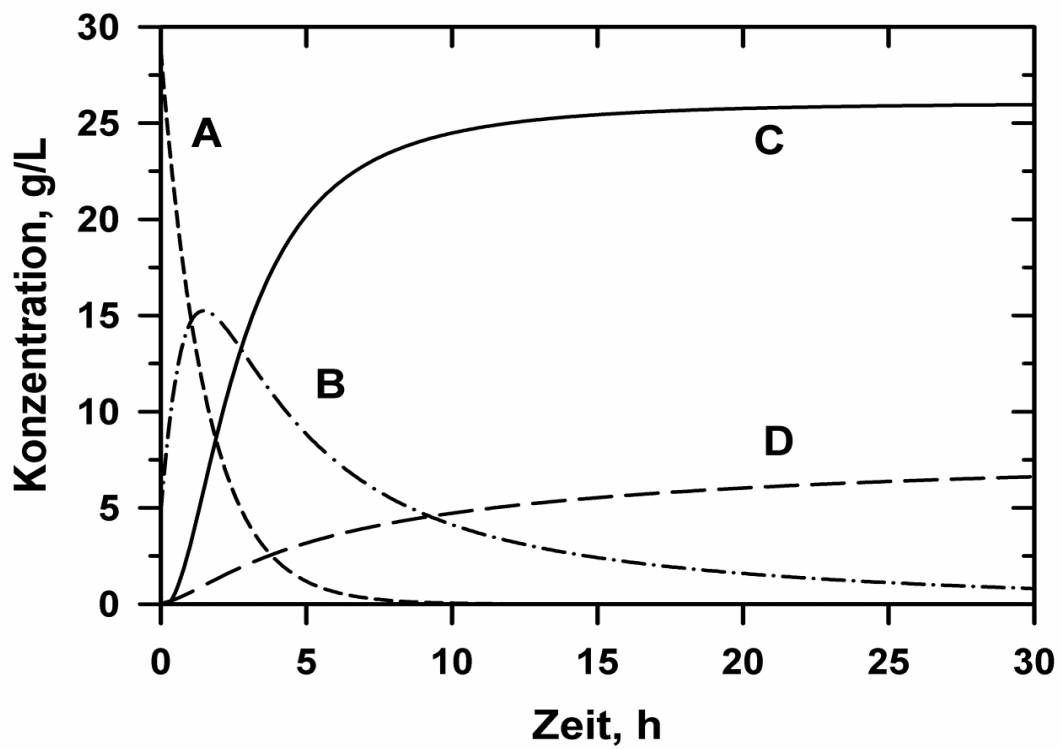


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 7,2 % TS; Cellulose)

5.4 Lignin

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen (Feststoffausbeute, Kohlenstoffgehalt und Brennwert) zu Lignin vorgestellt, diskutiert und mit der Literatur verglichen.

5.4.1 Einfluss Reaktionsparameter

Die Hydrothermale Karbonisierung von Lignin (1,9 % TS; 0,2 g/L Zitronensäure) wurde im Temperaturbereich von 180-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (mit Zitronensäure) liegt bei 3,7. Das Lignin (C: 52,48 %; H: 5,07 %) vermengt sich mit Wasser zu einer braunen Suspension. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohlen ist in Abb. 38 dargestellt.

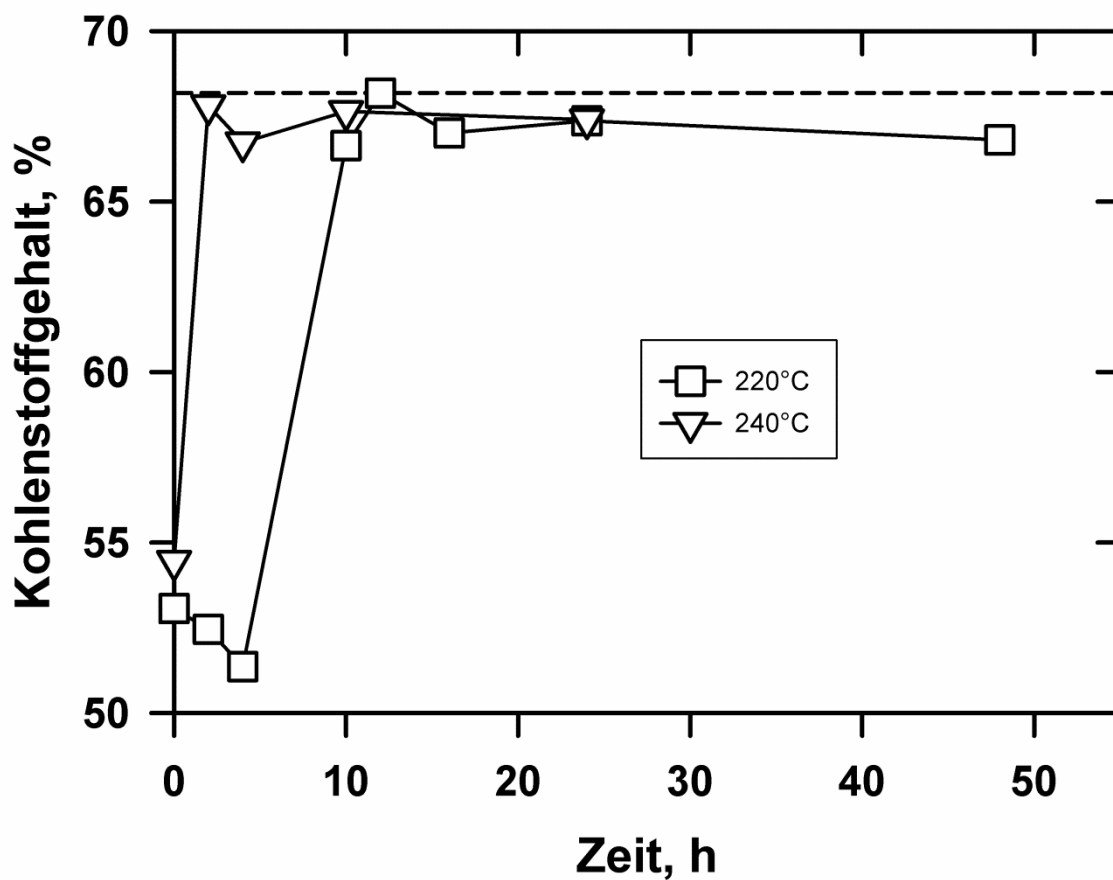


Abbildung 38: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Lignin (0,2 g/L Zitronensäure)

Bei 180°C und 200°C kann keine Karbonisierung des Lignins festgestellt werden. Bei 220°C beginnt die Bildung der Hydrokohle zwischen 4 und 10 h Haltezeit. Bei 240 °C bildet sich bereits innerhalb von 2h eine Hydrokohle mit einem Kohlenstoffgehalt von 67,8 %. Die erhaltenen Kohlenstoffgehalte bei der HTC von Lignin stimmen sehr gut mit der Literatur überein (Kang et al., 2012). Die HTC von Lignin bei 220°C erreicht nach 12 h einen maximalen Kohlenstoffgehalt von 68,19 % (H: 5,37 %). Die Kohlenstoffgehaltresultate zeigen deutlich, dass die HTC von Lignin stark von der Reaktionstemperatur abhängt.

Dies wird auch an den experimentell ermittelten Brennwerten deutlich (Abb. 39), die verglichen mit den Kohlenstoffgehalten einen ähnlichen Verlauf zeigen. Die HTC von Lignin (Brennwert: 21,14 MJ/kg) bei 220°C erreicht nach 12 h einen maximalen Brennwert von 27,3 MJ/kg. Die erhaltenen Brennwerte stimmen gut mit dem Wert von 26,93 MJ/kg überein, den Kang et al. (2012) angeben.

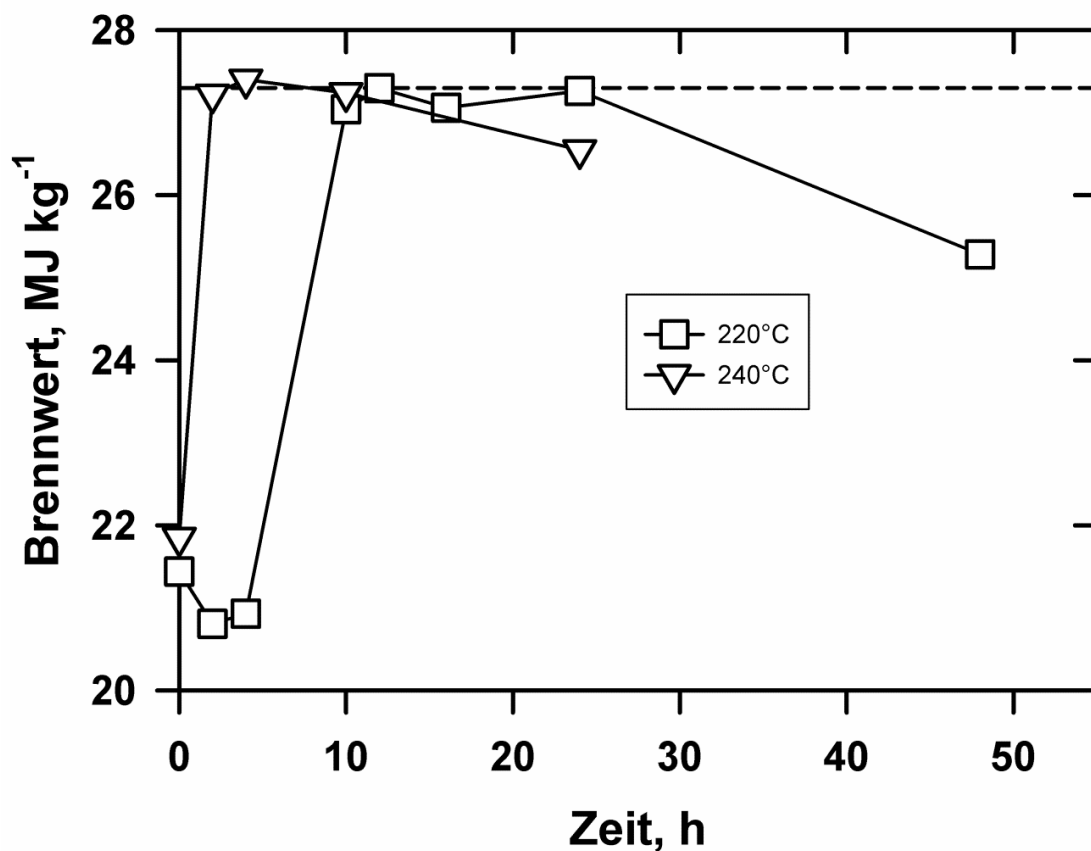


Abbildung 39: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte bei der HTC von Lignin (0,2 g/L Zitronensäure)

Die Abhängigkeit der Hydrokohle-Bildung von der Temperatur wird auch am zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die verschiedenen Temperaturen deutlich (Abb. 40).

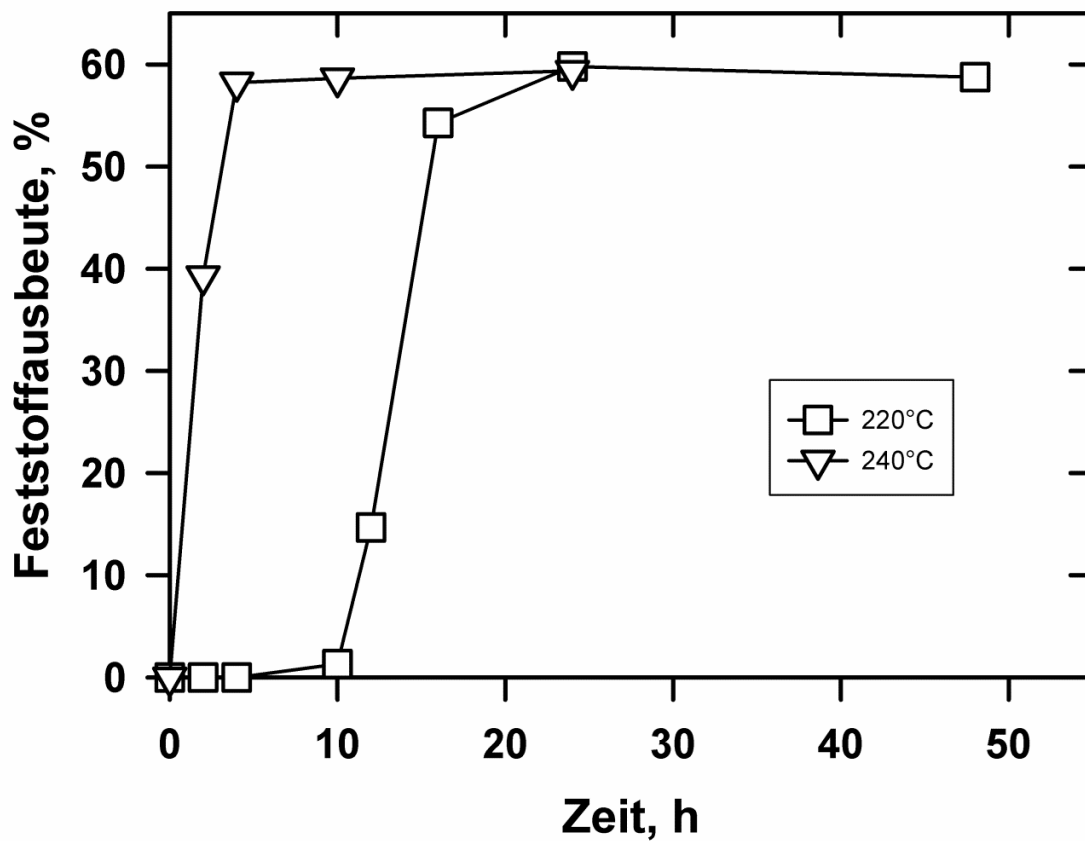


Abbildung 40: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute bei der HTC von Lignin (0,2 g/L Zitronensäure)

Bei 240 °C beginnt die Hydrokohle-Bildung zwischen 0 und 2 h Reaktionszeit. Bei 220°C wird eine um etwa 10 Stunden größere Reaktionszeit benötigt, um eine ähnliche Feststoffausbeute zu erreichen. Das Maximum der Feststoffausbeute beträgt 59,8 %. Die von Kang et al. (2012) angegebene Feststoffausbeute von ca. 55 % wird somit übertroffen.

Die experimentellen Daten der Lignin-Versuche sind im Anhang (Tab. 49) aufgeführt.

5.5 Xylose

Da Hemicellulose nicht verfügbar war, wurden HTC-Versuche mit dem Hauptmonomer Xylose durchgeführt. Die Xylose-Versuche wurden mit einer höheren Substratkonzentration (7,1 % TS) durchgeführt, die vergleichbar mit den Versuchen zur Cellulose (höhere Substratkonzentration) ist. Untersuchungen mit weiteren Substratkonzentrationen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse (Feststoffausbeute und Kohlenstoffgehalt) der Untersuchungen zur Xylose vorgestellt, diskutiert und mit der Fachliteratur verglichen.

5.5.1 Einfluss Reaktionsparameter

Die Hydrothermale Karbonisierung von Xylose (7,1 % TS; 0,2 g/L Zitronensäure) wurde im Temperaturbereich von 200-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (mit Zitronensäure) liegt bei 3,2. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohlen ist in Abb. 41 dargestellt.

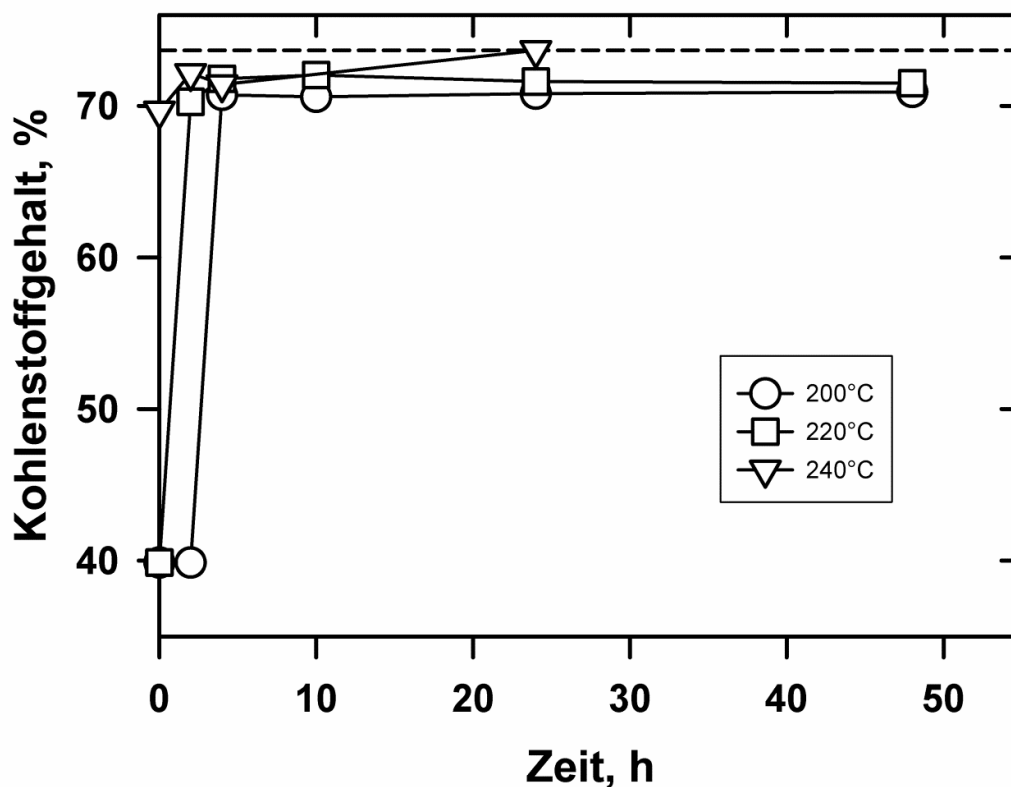


Abbildung 41: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Xylose (0,2 g/L Zitronensäure)

Die Xylose löst sich in Wasser auf. Aus dieser klaren Lösung bildet sich bei 200°C und einer Haltezeit von 0 bzw. 2h sowie bei 220°C und einer Haltezeit von 2h keine Hydrokohle (Abb. 41). Daher wird für diese Zeitpunkte der Kohlenstoffgehalt der reinen Xylose (C: 39,88 %) angenommen. Bei 200°C beginnt die Bildung der Hydrokohle zwischen 2 und 4 h Haltezeit, wogegen bei 220°C die Kohlebildung zwischen 0 und 2 h Haltezeit plötzlich einsetzt. Bei 240 °C und 0h Haltezeit bildet sich bereits eine Hydrokohle mit einem Kohlenstoffgehalt von 69,7 %. Die Dehydratisierung der Xylose zum Furfural und deren anschließende Polymerisation zur Hydrokohle läuft daher schon in der Aufheizphase des Reaktors ab. Die HTC von Xylose bei 240°C erreicht nach 24 h einen maximalen Kohlenstoffgehalt von 73,67 % (H: 4,33 %). Die erhaltenen Kohlenstoffgehalte stimmen gut mit dem Wert von 69,8 % überein, den Kang et al. (2012) angeben. Die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes und die gleichzeitige Abnahme des Wasserstoffgehaltes kann mit den ablaufenden Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsprozessen beschrieben werden (Funke & Ziegler, 2010).

Die Kohlenstoffgehalte zeigen, dass die HTC von Xylose stark von der Reaktionstemperatur abhängt. Dies wird auch am zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die verschiedenen Temperaturen deutlich (Abb. 42). Bei 240 °C beginnt die Hydrokohle-Bildung bereits in der Aufheizphase des Reaktors; nach 4 h Reaktionszeit wird eine Feststoffausbeute von 30 % erreicht. Bei 200°C wird eine Reaktionszeit von 24 h benötigt, um eine ähnliche Feststoffausbeute zu erreichen. Das Maximum in der Feststoffausbeute beträgt 39,4 % und wird bei 220°C und 24 h erreicht. Die in die Literatur angegebene Feststoffausbeute von ca. 50 % wird somit nicht ganz erreicht (Kang et al., 2012).

Die experimentellen Daten der Xylose-Versuche sind im Anhang (Tab. 50) zu finden.

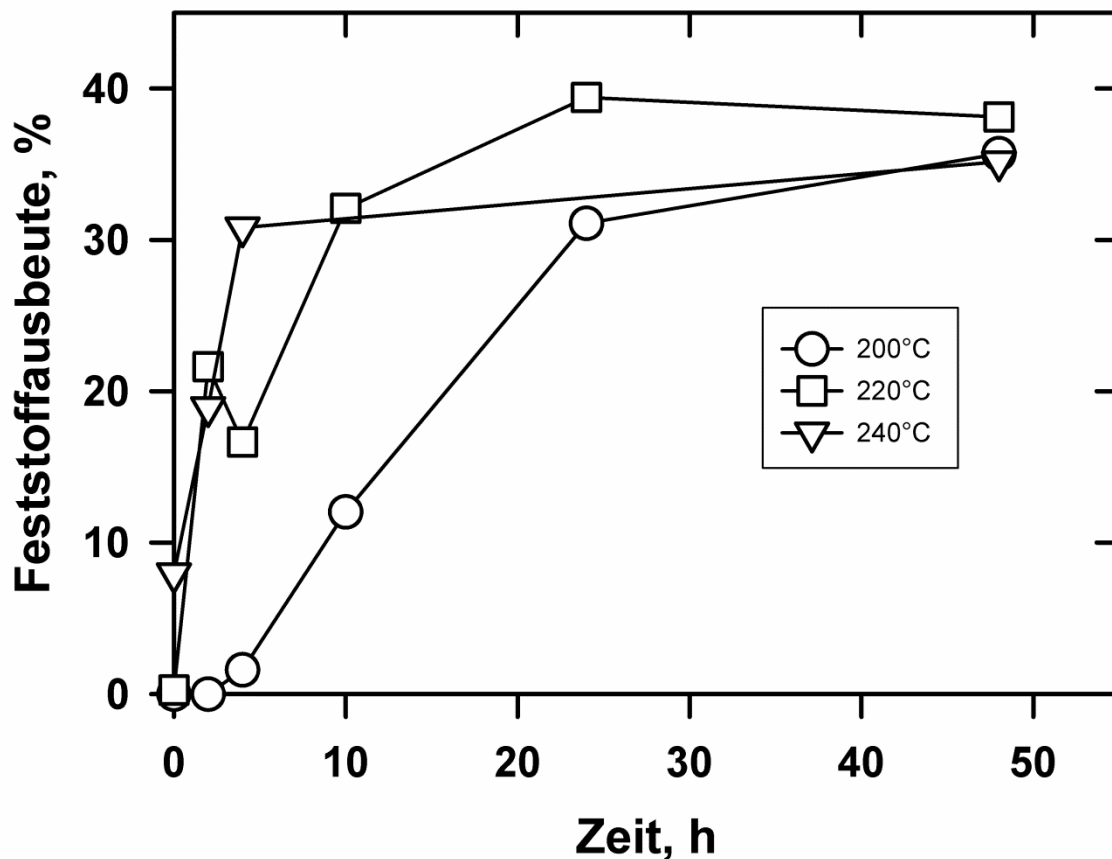


Abbildung 42: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die Karbonisierung von Xylose (0,2 g/L Zitronensäure)

5.6 Synthetische Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu einer synthetischen Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin vorgestellt und diskutiert. Die Zusammensetzung des Landschaftspflegematerials sollte durch die synthetische Mischung reproduziert werden. Im ersten Unterkapitel wird der Einfluss der Substratkonzentration analysiert, und es werden die wichtigsten Resultate der Versuchsreihen (Feststoffausbeute, Kohlenstoffgehalt und Brennwert) dargestellt. Das abschließende Kapitel vergleicht die Resultate mit den Ergebnissen zum Landschaftspflegematerial (LPM).

5.6.1 Einfluss Reaktionsparameter und Substratkonzentration

Die Hydrothermale Karbonisierung einer synthetischen Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin wurde im Temperaturbereich von 220-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (mit Zitronensäure) liegt bei 3,35. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohlen ist in Abb. 43 dargestellt.

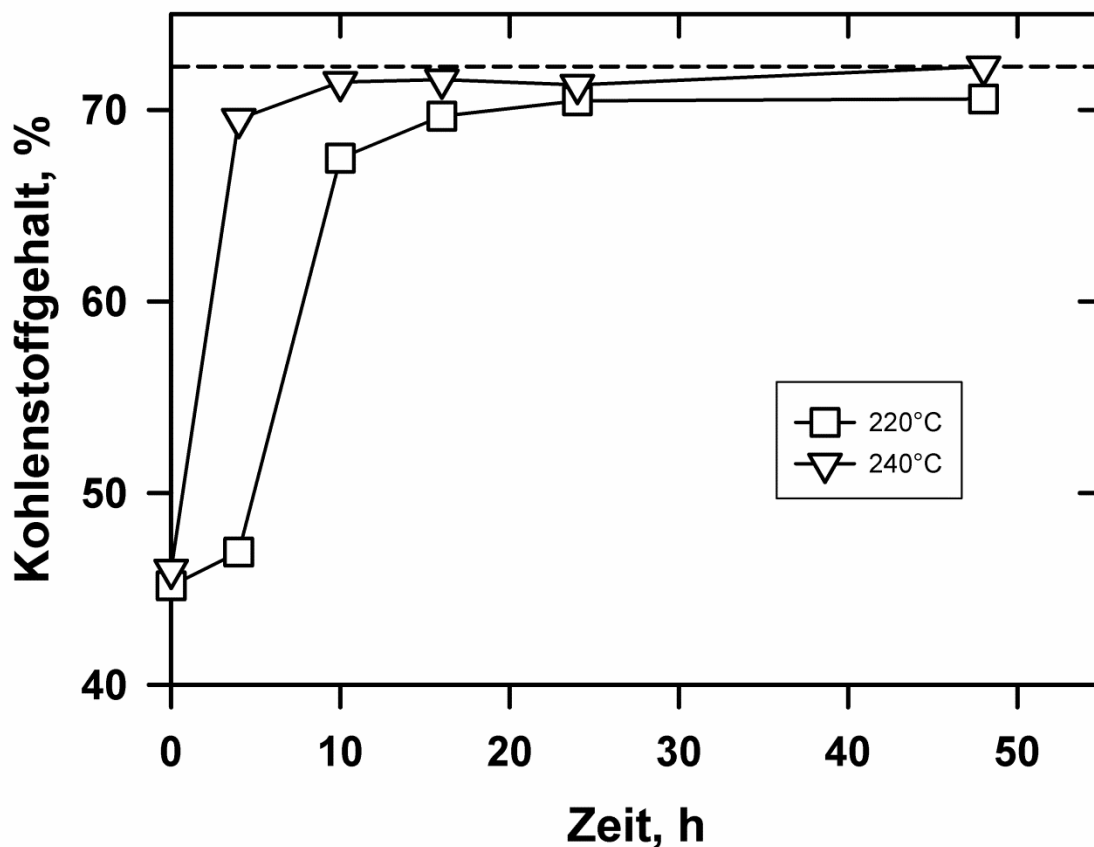


Abbildung 43: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung der synthetischen Mischung (0,2 g/L Zitronensäure)

Die synthetische Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin (C: 46,84 %; H: 6,1 %) vermischt sich mit Wasser zu einer braunen Suspension. Bei 240 °C und 4h Haltezeit bildet sich bereits Hydrokohle; bei 220°C beginnt die Bildung der Hydrokohle zwischen 4 und 10 h Haltezeit (Abb 43). Die erhaltenen Kohlenstoffgehalte bei der HTC dieser synthetischen Mischung ähneln den Resultaten zu reinem Lignin. Die HTC einer synthetischen Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin erreicht bei 240°C nach 48 h einen maximalen Kohlenstoffgehalt von 72,26 % (H: 5,04 %).

Der starke Einfluss der Reaktionstemperatur wird auch an den experimentell ermittelten Brennwerten deutlich (Abb. 44), die einen ähnlichen Verlauf zeigen.

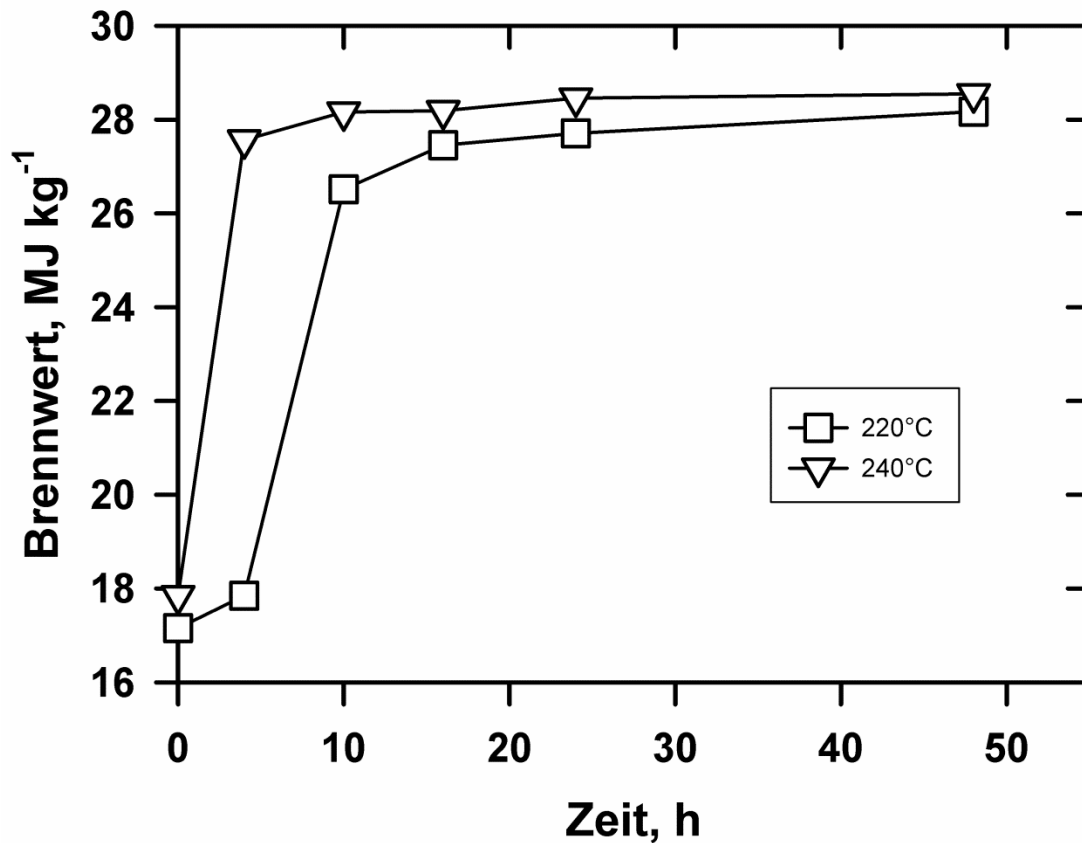


Abbildung 44: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte für die Karbonisierung einer synthetischen Mischung (0,2 g/L Zitronensäure)

Die HTC einer synthetischen Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin (Brennwert: 18,33 MJ/kg) erreicht bei 240°C nach 48 h einen maximalen Brennwert von 28,5 MJ/kg. Dieser Wert ist höher als bei reiner Cellulose und reinem Lignin (Abb. 28 und 39).

Der zeitliche Verlauf der Feststoffausbeute für 220°C und 240°C ist in Abb. 45 dargestellt. Die synthetische Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin bildet bei 220°C und einer Haltezeit von 0 bzw. 4h sowie bei 240°C und einer Haltezeit von 0h keine Hydrokohle (Abb. 43 u. 44). Daher kann die ermittelte Feststoffausbeute an diesen Messpunkten der nicht umgesetzten Cellulose zugeschrieben werden. Anschließend

wird infolge der stattfindenden Karbonisierung eine Zunahme der Feststoffausbeute festgestellt (Abb. 45). Interessanterweise erhält man bei 220°C und längeren Reaktionszeiten eine höhere Feststoffausbeute als bei der 240°C Messreihe. Das Maximum in der Feststoffausbeute wird bei 220°C und 24 h erreicht (43,1 %).

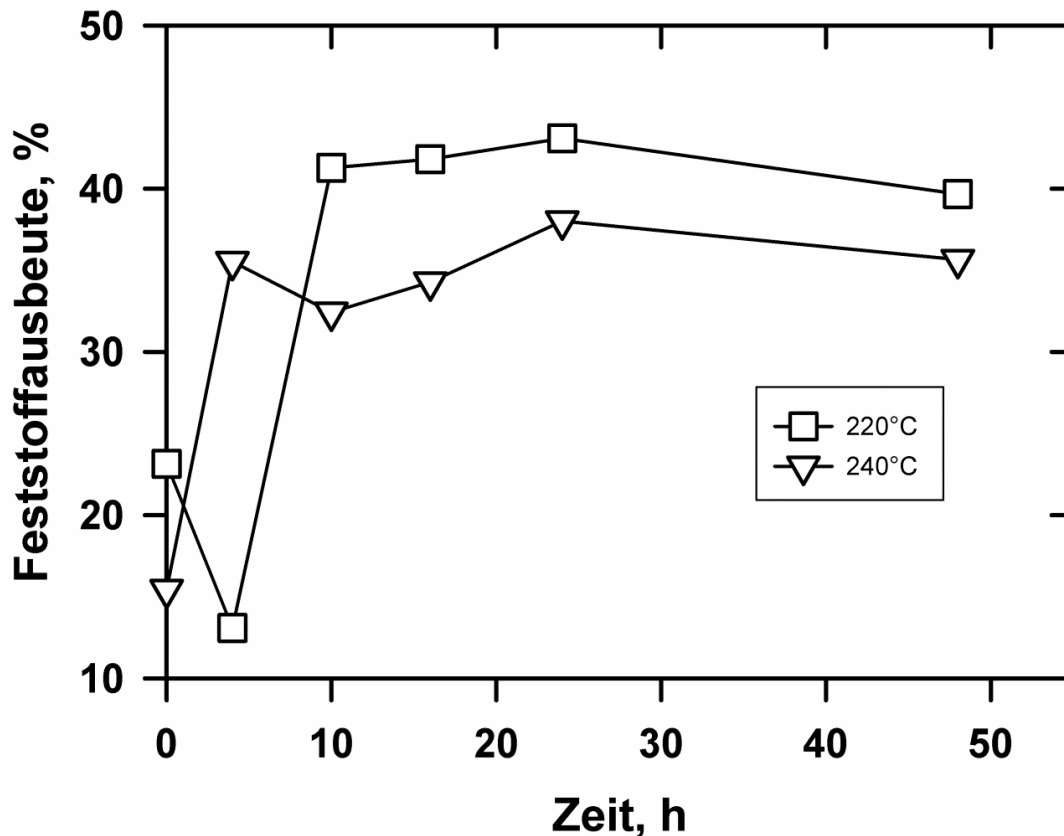


Abbildung 45: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die Karbonisierung einer synthetischen Mischung (0,2 g/L Zitronensäure)

Die Versuche mit höherer Substratkonzentration zeigen, dass eine höhere Substratkonzentration zu steigenden Feststoffausbeuten führt (Abb. 46). Es ist bekannt, dass höhere Substratkonzentrationen die Bildung der Hydrokohlen begünstigt (Möller et al., 2011) (Knezevic et al., 2009). Aber es fällt an Abb. 46 auf, dass bei der Versuchsreihe mit höherer Substratkonzentration die Bildung der Hydrokohle bereits früher beginnt (zwischen 0 und 4 h Reaktionszeit) verglichen mit der 1,9 % TS-Reihe. Die 2 Graphen zeigen danach einen ähnlichen Verlauf, denn es kommt aufgrund der Hydrokohle-Bildung mit zunehmender Reaktionszeit zu einem Anstieg der Feststoffausbeute bis auf 59 % (10,3 % TS, 24 h) bzw. 43 % (1,9% TS, 24 h).

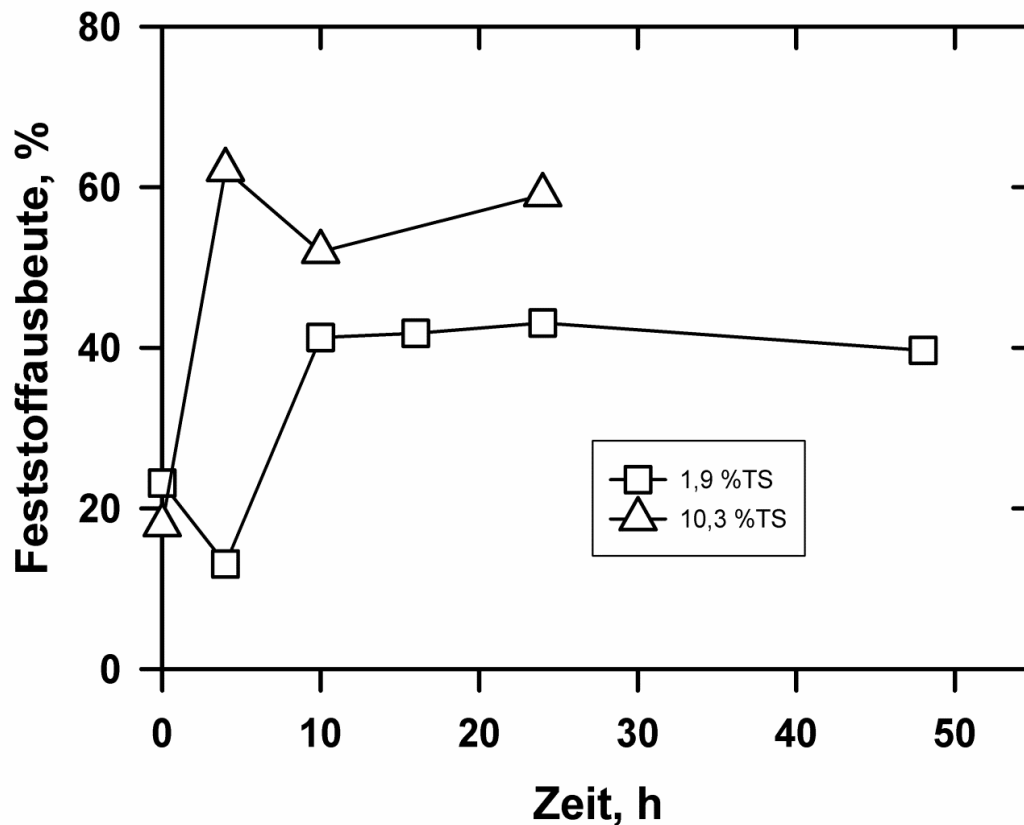


Abbildung 46: Einfluss der Substrat-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure; synth. Mischung)

Die experimentellen Daten der Versuche mit der synthetischen Mischung sind im Anhang (Tab. 51) aufgeführt.

5.6.2 Vergleich mit realer Biomasse (LPM)

Die Zusammensetzung der Binsen (LPM) sollte durch die synthetische Mischung reproduziert werden. Des Weiteren wurden die experimentellen Daten (Feststoffausbeuten) für die Einzelkomponenten der Mischung herangezogen und daraus die Feststoffausbeute der synthetischen Mischung berechnet (Tab. 37). Die experimentell erhaltenen Feststoffausbeuten der synthetischen Mischung für 220°C und 240°C werden nun mit den berechneten Daten aus den Einzelkomponenten (Tab. 37) sowie den vorliegenden Daten der Binsen verglichen (Abb. 47 u. 48).

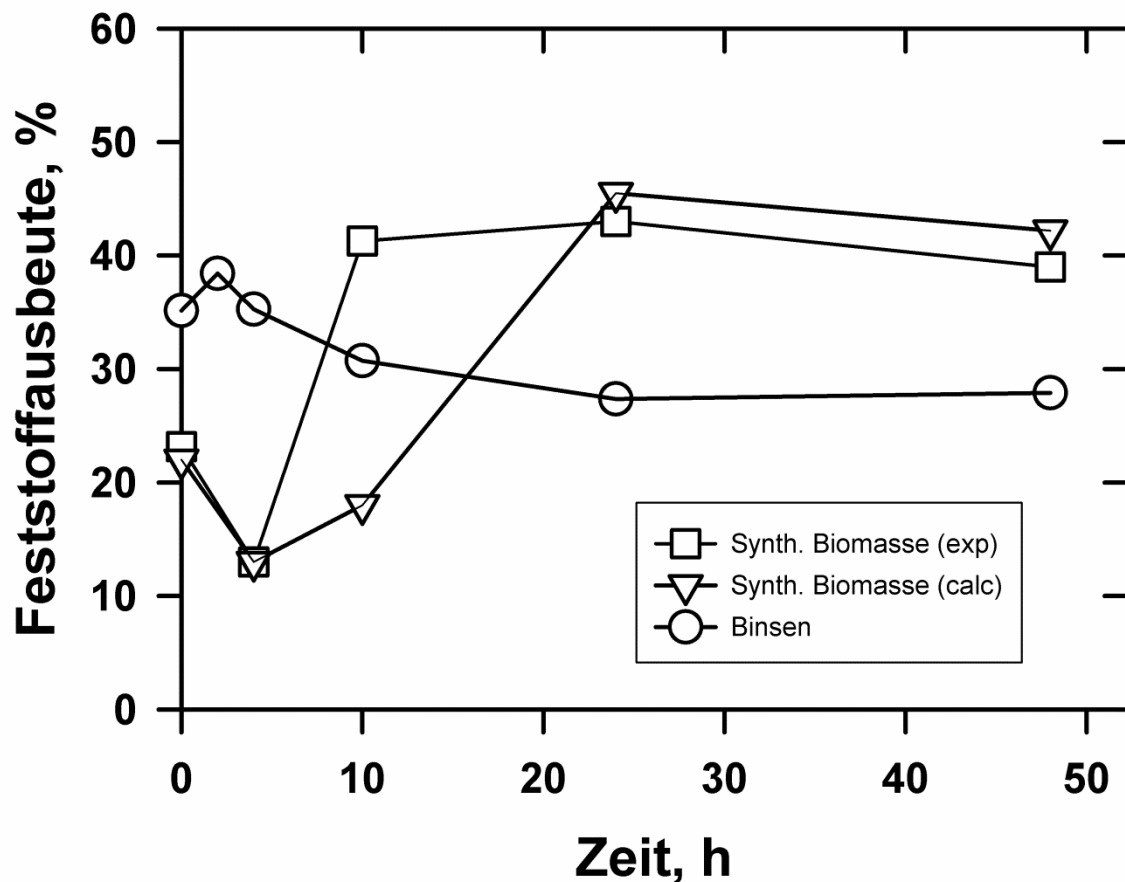


Abbildung 47: Vergleich der exp. bestimmten Feststoffausbeute bei 220°C mit der berechneten sowie der exp. bestimmten Feststoffausbeute bei den LPM-Versuchen (synth. Mischung)

Der Verlauf der Feststoffausbeuten der synthetischen Mischung und der realen Biomasse unterscheidet sich doch erheblich. Zudem fällt an Abb. 47 auf, dass der 10 h Messpunkt der synthetischen Mischung experimentell eine höhere Feststoffausbeute hervorbringt im Vergleich zum berechneten Wert. Dieser Messpunkt zeigt (bestätigt durch Wiederholungsmessung) einen höheren Messwert. Die Mischungsbestandteile beeinflussen sich also bei der Karbonisierung; insbesondere scheint die Karbonisierung des Lignins früher einzusetzen. Wie bei 220°C (Abb. 47) weicht der Verlauf der Feststoffausbeute der synthetischen Mischung bei 240°C (Abb. 48) erheblich von dem bei Binsen (LPM) ab, aber der experimentell ermittelte Verlauf der Feststoffausbeute für die synthetische Mischung stimmt mit dem berechneten Verlauf gut überein.

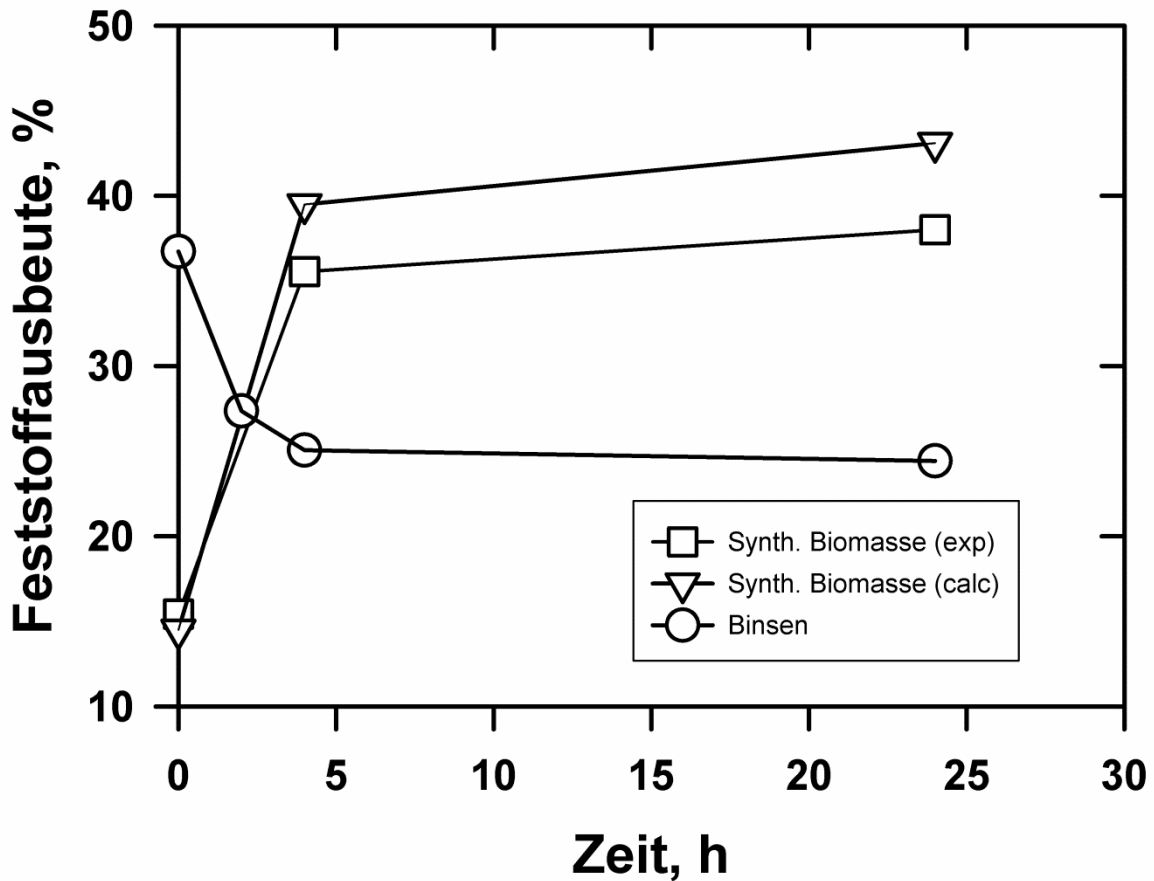


Abbildung 48: Vergleich der exp. bestimmten Feststoffausbeute bei 240°C mit der berechneten sowie exp. bestimmten Feststoffausbeute bei den LPM-Versuchen (synth. Mischung)

Die Mischung aus Cellulose, Lignin und Xylose zeigt eine von der gleich zusammengesetzten Standardbiomasse (LPM) deutlich abweichende Kinetik. Untersuchungen mit „echter“ Biomasse sind daher unersetzlich. Lu und Berge (2014) beschreiben einen ähnlichen Ansatz, in dem sie auch Mischungen der reinen Komponenten (Lignin, Cellulose und Xylose) entsprechend der Zusammensetzung der realen Biomasse vermengen und anschließend karbonisieren. Auch diese Autoren stellen fest, dass sich die experimentell erhaltenen Feststoffausbeuten der synthetischen Mischungen und der realen Biomasse stark voneinander unterscheiden.

Tabelle 37: Berechnung der Feststoffausbeuten für die synthetische Mischung aus den Ergebnissen für die Einzelkomponenten

	Ausbeute (exp.)[g]	Ausbeute (exp.) [%]	Cellulose [g]	Lignin [g]	Xylose [g]	Ausbeute (calc.) [g]	Ausbeute (calc.) [%]
220°C							
0h	2,22	23,15	2,17	0,00	0,00	2,17	22,63
4h	1,26	13,09	0,86	0,00	0,38	1,25	13,02
10h	3,96	41,28	0,96	0,05	0,74	1,76	18,34
24h	4,13	43,09	1,09	2,36	0,91	4,37	45,55
48h	3,81	39,68	1,01	2,32	0,73	4,05	42,20
240°C							
0h	1,48	15,43	1,21	0,00	0,18	1,39	14,50
4h	3,41	35,54	0,78	2,30	0,72	3,79	39,50
24h	3,65	38,00	0,97	2,35	0,82	4,13	43,10

5.7 Landschaftspflegematerial (LPM)

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Landschaftspflegematerial vorgestellt, diskutiert und mit der Fachliteratur verglichen. Im ersten Unterkapitel wird schwerpunktmäßig der Einfluss von Zitronensäure sowie der Einfluss der Substratkonzentration analysiert. Das folgende Kapitel stellt die Resultate für die Kinetik dar und im darauffolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zur Rückführung der Flüssigphase erläutert. Abschließend wird der Einfluss von Eisen sowie dessen Verbleib analysiert.

5.7.1 Einfluss Reaktionsparameter, Zitronensäure und Substratkonzentration

Die Hydrothermale Karbonisierung von LPM (mit und ohne Zitronensäure) wurde im Temperaturbereich von 180-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (ohne Zitronensäure) liegt bei 6,3. Durch die Zugabe von Zitronensäure (0,2 g/L) wird der pH-Wert auf 4,8 reduziert. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohlen mit und ohne Zitronensäure ist derselbe (Abb. 49).

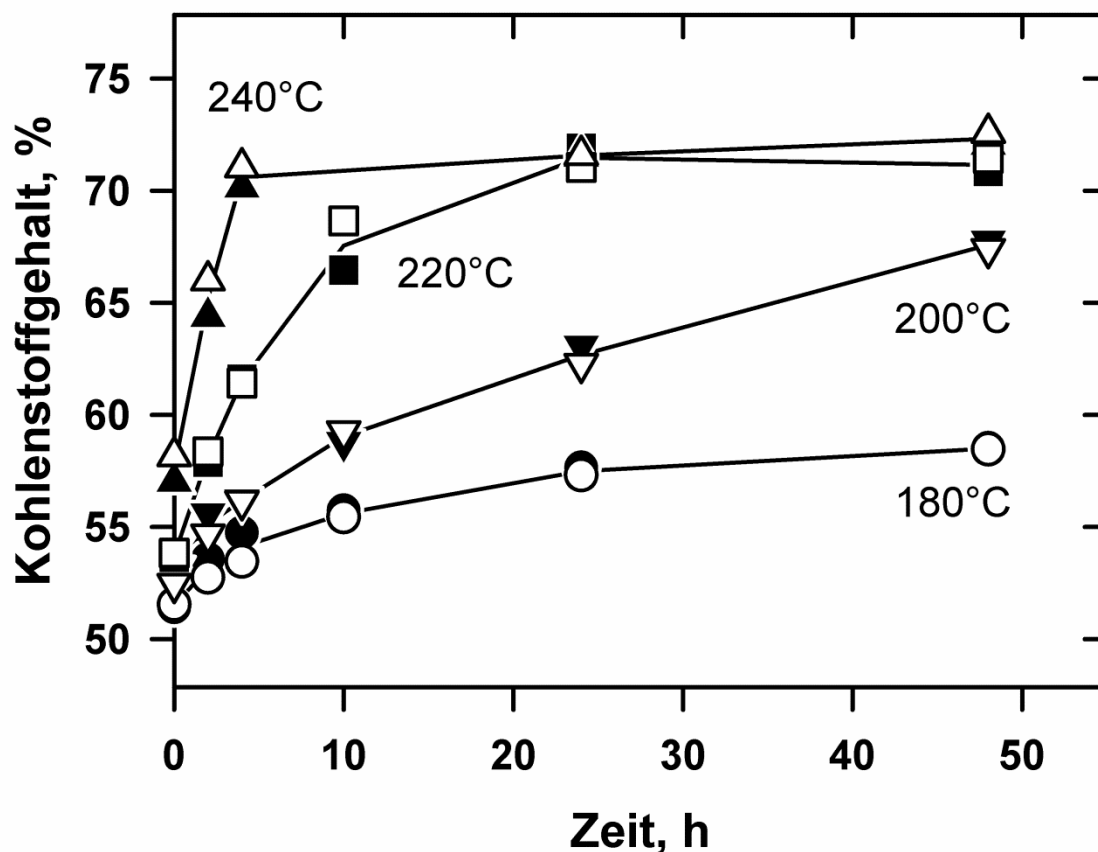


Abbildung 49: Effekt der Temperatur und der Zitronensäure (gefüllte Symbole: 0 g/L; offene Symbole: 0,2 g/L) auf den zeitlichen Verlauf des Kohlenstoffgehaltes (LPM)

Vor allem bei niedrigeren Temperaturen, wo die Katalyse den stärksten Effekt zeigen müsste, stimmen die Resultate der LPM-Versuchsreihen überein. Einen katalytischen Effekt von Zitronensäure bei einem Zusatz von 0,2 g/L kann nicht beobachtet werden. Diese Zitronensäure-Konzentration entspricht bereits 1 % der Biomasse-Konzentration. Das Hinzugeben einer größeren Menge an Zitronensäure ist nicht wirtschaftlich. Möglicherweise ist die pH-Reduzierung durch Zitronensäure vorteilhaft

für die Biomasse-Hydrolyse (Lynam et al., 2011). Dann können aber auch andere Säuren oder Metallsalze zum Einsatz kommen, denn Zitronensäure hat aufgrund des Preises und der Instabilität bei Reaktionsbedingungen Nachteile. Die dargestellten Ergebnisse (Abb. 49) zeigen, dass die Zitronensäure keinen Einfluss auf die Reaktionskinetik hat.

Zum Beginn der Zeitachse ($t=0$) in Abb. 49, wo die Starttemperatur erreicht wird, hat der Kohlenstoffgehalt des Feststoffes einen höheren Wert als das Ausgangssubstrat (C: 47,9%; H: 6,9%; N: 1,8%). Entsprechend nimmt der Feststoff-Kohlenstoffgehalt bei $t=0$ mit der Temperatur zu. Die Karbonisierungsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur zu. Bereits nach 4 h bei 240 °C wird ein maximaler Kohlenstoffgehalt von 72 % erhalten, während das bei 200°C bis zu zwei Tage dauert. Neben dem Kohlenstoffgehalt von 72 % werden ein Wasserstoffgehalt von 5,8 % und ein Stickstoffgehalt von 2,6 % erhalten. Die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes und die gleichzeitige Abnahme des Wasserstoffgehaltes kann mit den ablaufenden Dehydratisierungsprozessen beschrieben werden (Funke & Ziegler, 2010).

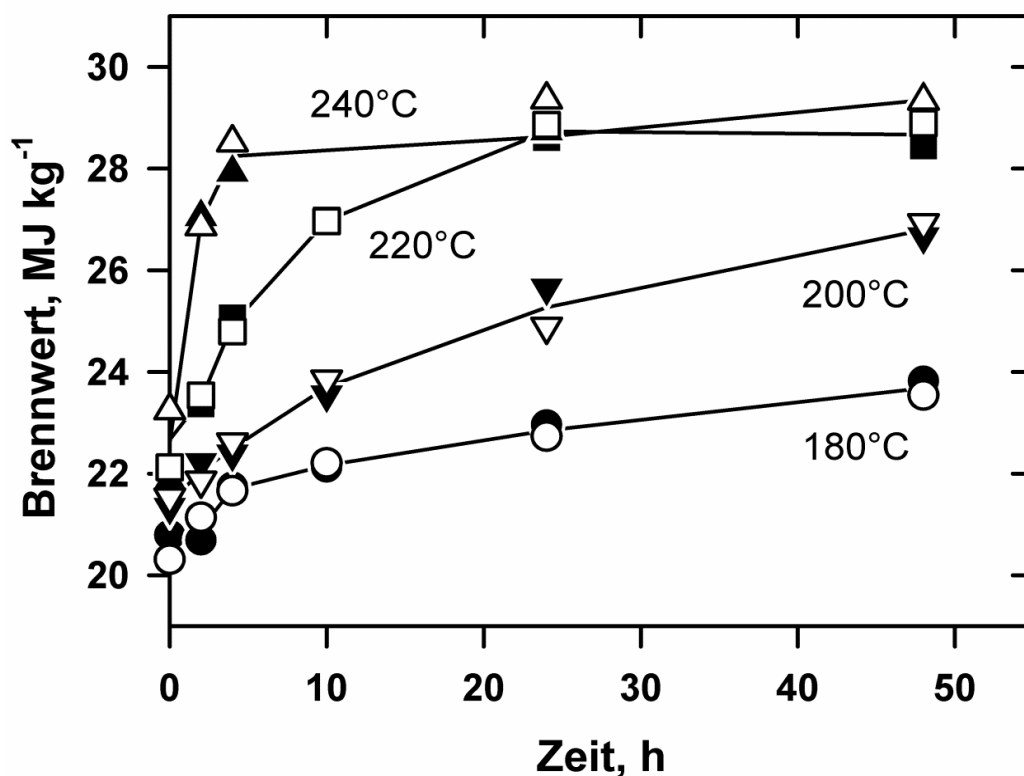


Abbildung 50: Effekt der Temperatur und der Zitronensäure (gefüllte Symbole: 0 g/L; offene Symbole: 0,2 g/L) auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte (LPM)

Der gemessene Brennwert der Hydrokohlen wird hauptsächlich durch deren Kohlenstoffgehalt bestimmt. Daher ähnelt der zeitliche Verlauf der Brennwerte in Abbildung 50 sehr stark der Abbildung 49. Während der maximal erreichbare Kohlenstoffgehalt bei 72 % liegt, wird bei den LPM-Versuchen ein maximaler Brennwert von ca. 29 MJ/kg erreicht. Channiwala und Parikh (2002) geben für Braunkohle (Deutschland) einen Brennwert von 25,1 MJ/kg an. Da der Brennwert sehr gut mit dem Kohlenstoffgehalt korreliert, können auch die Brennwerte aus Abb. 50 keine Katalyse von Zitronensäure bestätigen. Die Brennwerte mit und ohne Zitronensäure weisen sehr ähnliche Werte auf und mögliche Schwankungen sind auf den Fehlerbereich des Kalorimeters zurückzuführen. Die mittlere Standardabweichung der Brennwerte ist 0,2 % (Mehrfachmessungen mit Benzoessäure).

Die LPM-Versuche mit höherer Substratkonzentration (ohne Zitronensäure) zeigen, dass eine höhere Biomasse-Konzentration zu steigenden Feststoffausbeuten führt (Abb. 51).

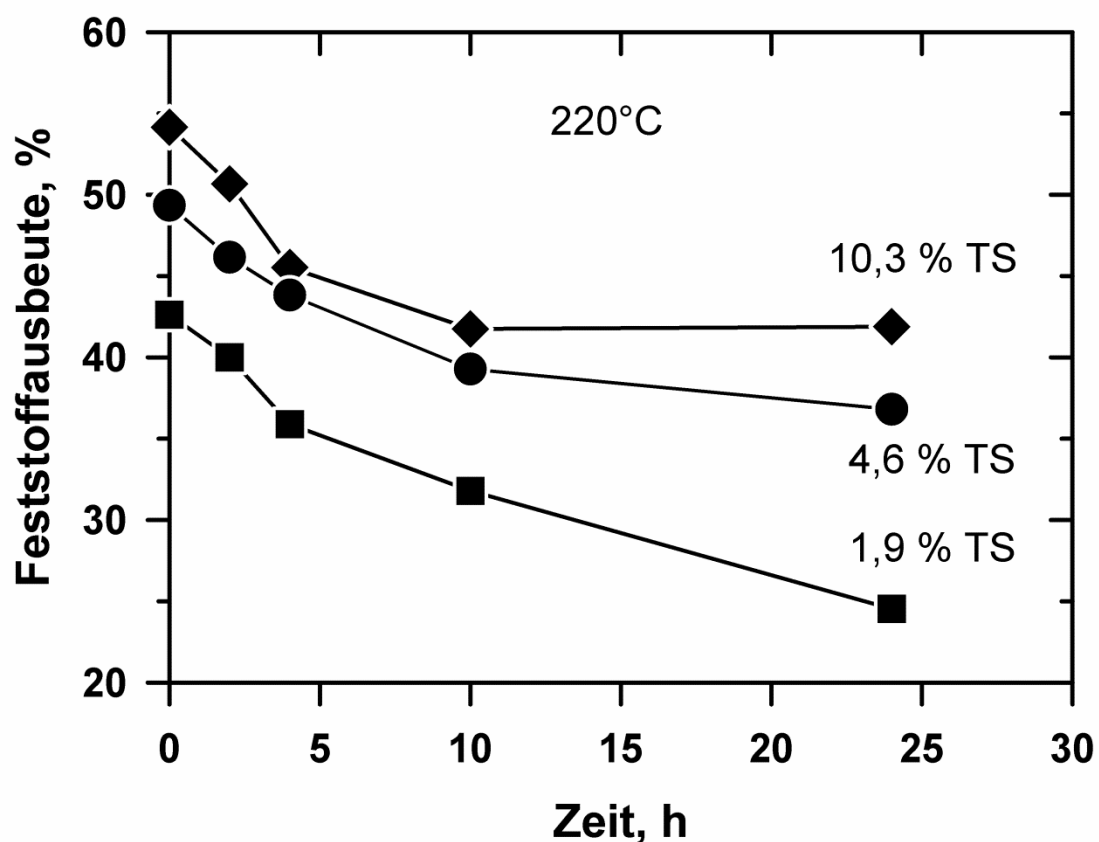


Abbildung 51: Einfluss der LPM-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; ohne Zitronensäure)

Die Kohlenstoffgehalte und Brennwerte der Hydrokohlen werden davon nicht beeinflusst. Es ist bekannt, dass höhere Substratkonzentrationen sich nachteilig für die Gewinnung von Zwischenprodukten (Chemikalien) auswirken und gleichzeitig die Bildung der Hydrokohle begünstigen (Möller et al., 2011) (Knezevic et al., 2009). Falls höhere Kohleausbeuten gewünscht sind, dann kann dies durch höhere Substratkonzentrationen erreicht werden (Funke & Ziegler, 2010). Zum Beginn der Zeitachse in Abb. 51, am Punkt wo die Starttemperatur erreicht wird, ist die Feststoffausbeute der 10,3% TS-Reihe (54%) schon deutlich größer verglichen mit der 1,9% TS-Reihe (42%). Anschließend zeigen alle 3 Graphen einen ähnlichen Verlauf, denn aufgrund der ablaufenden Decarboxylierungs- und Dehydratisierungsprozesse kommt es mit zunehmender Reaktionszeit zu einer Abnahme der Feststoffausbeute. Die erhaltene Feststoffausbeute von ca. 40% bei der 10,3 % TS-Reihe nach 24 h ist für die wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrens vorteilhaft.

Die experimentellen Daten der LPM-Versuche mit und ohne Zitronensäure sind im Anhang (Tab. 52 u. 53) aufgeführt.

5.7.2 Kinetisches Modell für die HTC von Biomassen

Für die HTC von Biomassen wird das für Cellulose entwickelte Modell übernommen. Der 1. Reaktionsschritt ist die hydrolytische Spaltung der Grundbausteine der Biomasse (A), vermutlich in der Reihenfolge Hemicellulose, Cellulose und Lignin. Die intermediär gebildeten Hydrolyse-Produkte (B) reagieren entweder durch eine unerwünschte Reaktion 1. Ordnung zu stabilen flüssigen Nebenprodukten (D) oder bilden durch Polymerisation die gewünschte Hydrokohle (C) aus. Eine direkte Feststoff-Feststoff-Umwandlung (Dehydratisierung) vom Substrat hin zur Hydrokohle kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Umwandlung der Biomasse zur Hydrokohle wird durch die Abbildung 31 im Kapitel 5.3.2 (Cellulose) beschrieben. Dabei wird angenommen, dass auch Lignin teilweise aus der Biomasse herausgelöst wird. Dies entspricht auch den experimentellen Ergebnissen, da Lignin nicht inert bleiben kann, wenn die Feststoffausbeuten teilweise geringer sind als der Ligningehalt der

unbehandelten Biomasse. Die kinetische Auswertung der Biomasseversuche erfolgte wie in Abschnitt 5.3.2 (Cellulose) beschrieben. Die berechneten Werte für u.a. y , c_A und c_c sind im Anhang dieser Arbeit aufgelistet (Tab. 54 u. 55 für LPM).

5.7.3 Modellierung der HTC von LPM

Die experimentell erhaltenen Daten für die LPM-Versuche werden mit dem zuvor beschriebenen Modell kinetisch ausgewertet. Die Software Modelmaker ermöglicht die Anpassung der experimentellen Daten an das vorgeschlagene Modell. Die anzupassenden Parameter sind die kinetischen Konstanten. Da die Zitronensäure keinen katalytischen Effekt zeigt, werden alle LPM-Versuche gemeinsam analysiert. Die erhaltenen kinetischen Parameter für die HTC von LPM sind in Tabelle 38 dargestellt. Dabei wurde C als Hydrokohle aus LPM mit einem maximalen Kohlenstoffgehalt von 72 % definiert.

Tabelle 38: Optimierte Werte der Modell-Parameter (Kinetische Konstanten); $R^2=0,976$; LPM

Parameter [Einheit]	Wert
$k_{1,0} [h^{-1}]$	$1,89 \times 10^{14}$
$k_{2,0} [L^{0,53} g^{-0,53} h^{-1}]$	$1,15 \times 10^7$
$k_{3,0} [h^{-1}]$	$1,89 \times 10^7$
$E_{A,1} [kJ mol^{-1}]$	141
$E_{A,2} [kJ mol^{-1}]$	75,0
$E_{A,3} [kJ mol^{-1}]$	74,3
$n [-]$	1,53

Wie erwartet ist die Aktivierungsenergie für die Biomasse-Hydrolyse (141 kJ/mol) von A zu B größer als die Aktivierungsenergien der Folgereaktionen von B zu C (75 kJ/mol) bzw. B zu D (74,3 kJ/mol). Liu und Balasubramanian (2012) geben eine Aktivierungsenergie von 67,5 kJ/mol an (für Kokosnuss-Fasern). Die Reaktionsordnung $n=1,53$ für die Reaktion von B zu C ist größer als 1, was für die Polymerisation der flüssigen Intermediate hin zur Hydrokohle auch erwartet wird. Für die Polymerisation

von HMF in Richtung der Hydrokohle wurde eine Reaktionsordnung von 4,29 publiziert (Matsumura & Chuntanapum, 2009). Desweiteren fällt an Tabelle 38 auf, dass die Aktivierungsenergien für die Folgereaktionen ausgehend von B ähnliche Werte aufweisen. Daher scheint die Selektivität kaum von der Temperatur abzuhängen.

Die berechneten zeitlichen Verläufe der Substrat (c_A)- und Hydrokohle (c_C)-Konzentrationen werden in den Abbildungen 52 bis 55 mit den experimentellen Werten verglichen.

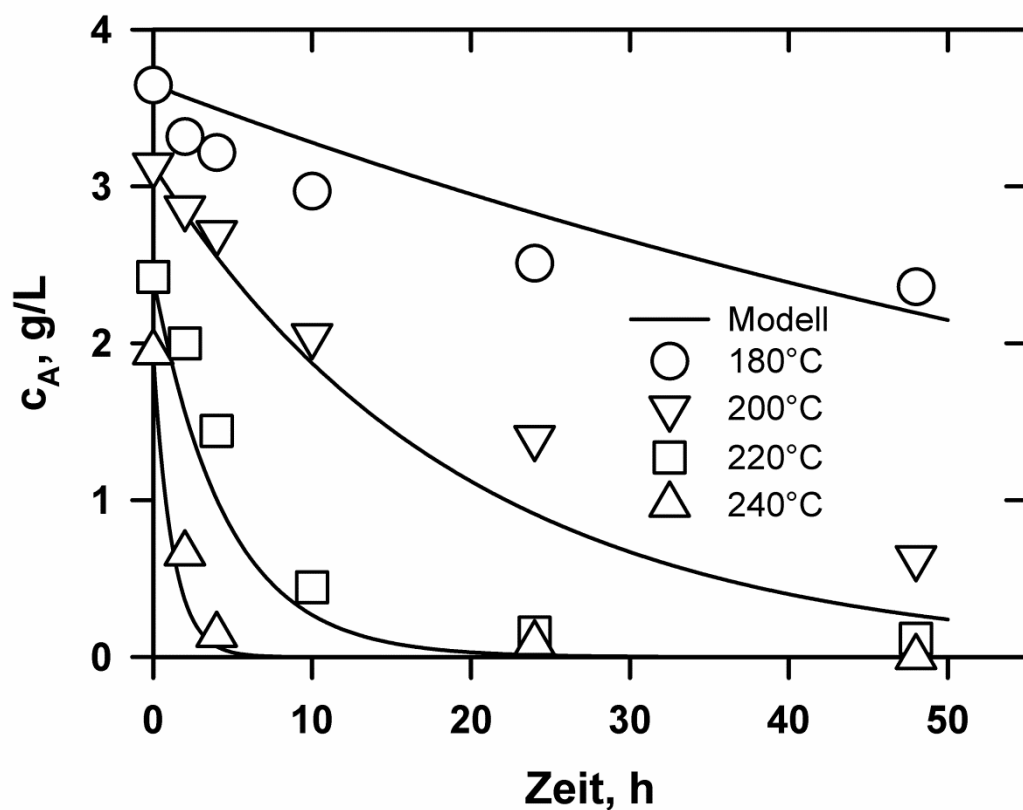


Abbildung 52: Einfluss der Temperatur auf die LPM-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure)

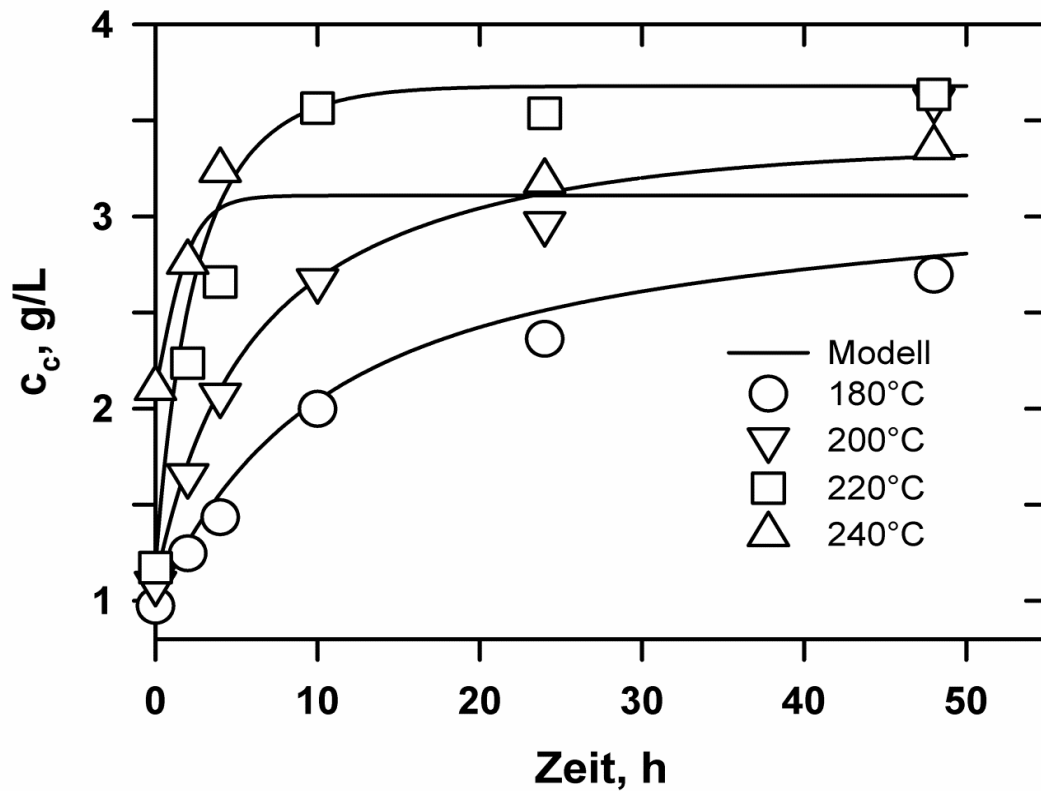


Abbildung 53: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus LPM (0,2 g/L Zitronensäure)

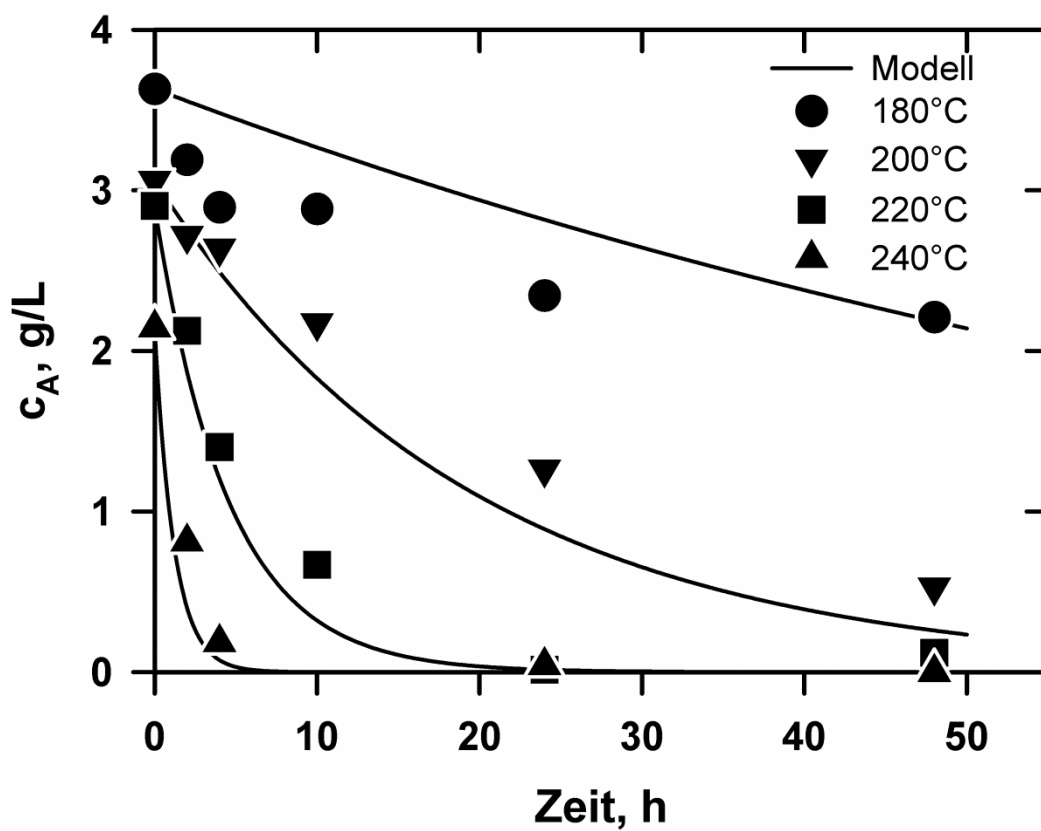


Abbildung 54: Einfluss der Temperatur auf die LPM-Hydrolyse (ohne Zitronensäure)

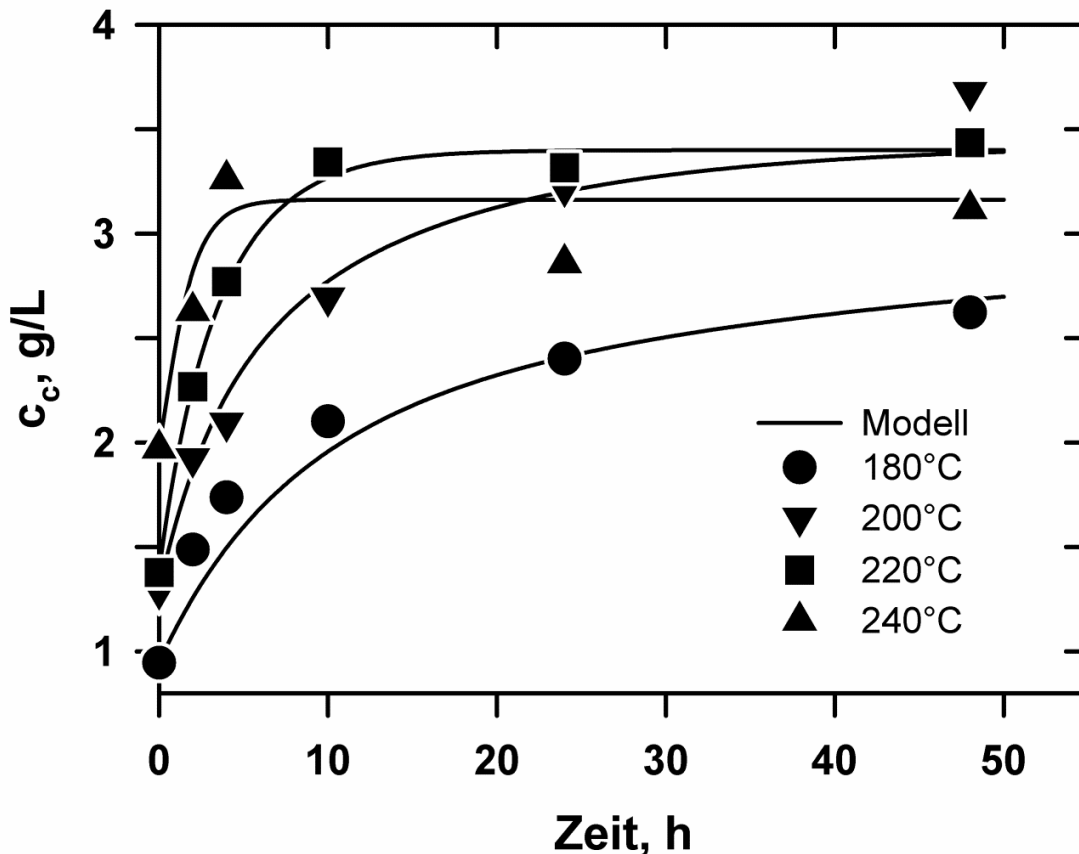


Abbildung 55: Einfluss der Temperatur auf die Hydrolkohle-Bildung aus LPM (ohne Zitronensäure)

Die Beschreibung der Hydrolyse-Reaktion, insbesondere bei 180°C und 200°C, ist nicht optimal gelungen (Abb. 52 und 54). Die Abweichungen sind aber für die Versuche mit und ohne Zitronensäure ähnlich. Ein katalytischen Effekt der Zitronensäure könnte für die Biomasse-Hydrolyse von A→B erwartet werden (Lu et al., 2014). Die Abbildungen 52 und 54 zeigen aber einen sehr ähnlichen Verlauf, sodass ein katalytischer Effekt der Zitronensäure nicht erkennbar ist. Die systematischen Abweichungen vom Modell in Abbildung 52 und 54 können darauf hinweisen, dass die Biomasse (A) nie hydrolysiert vorliegt. Bei 180°C werden noch leichter hydrolysierbare Anteile reagieren, die Anpassung wird aber durch hartnäckigere Anteile dominiert. Besonders Bereiche der mikrokristallinen Cellulose und das Lignin weisen eine hohe Hydrolysebeständigkeit auf, sodass u.a. Lignin bei publizierten Modellen zur Kinetik als inert angenommen wird (Reza et al., 2013). Die Beschreibung der Biomasse-Hydrolyse für die höheren Temperaturen (220°C und 240°C) ist dafür sehr gut gelungen, wobei nach 4h und 240°C kaum noch A vorliegt. Bei $t=0$ sind die leichter zu-

gänglichen Bereiche der Biomasse (Hemicellulose und nicht-kristalline Cellulose) bereits hydrolysiert, sodass die Kinetik stark vom schwerlöslichen Anteil (kristalline Bereiche der Cellulose und Lignin) der Biomasse bestimmt wird.

Die Bildung der Hydrokohle (Abb. 53 und 55) wird durch das Modell sehr gut beschrieben. Ein katalytischer Effekt durch Zitronensäure wird nicht ersichtlich. Der Einfluss der Temperatur wird aber deutlich. Bei 240°C ist der Prozess nach ca. 4h bereits abgeschlossen, wogegen es bei 200°C fast 24h dauert, eine vergleichbare Konzentration an C zu erreichen. Es fällt zudem in Abb. 53 und 55 auf, dass die experimentellen Werte und die vom Modell berechneten Werte für C bei 240°C niedriger sind als für die Versuche bei 200°C und 220°C. Dies kann durch eine geringe Konzentration von C (gemessen) bei $t=0$ begründet werden. Die Bildung von Gasen in der letzten Periode der Aufheizphase kann dafür verantwortlich sein. Die Gasphase bei der HTC besteht zu über 90% aus CO_2 . Desweiteren müssen auch kleinere Konzentrationen an CO und Methan berücksichtigt werden (Funke & Ziegler, 2010).

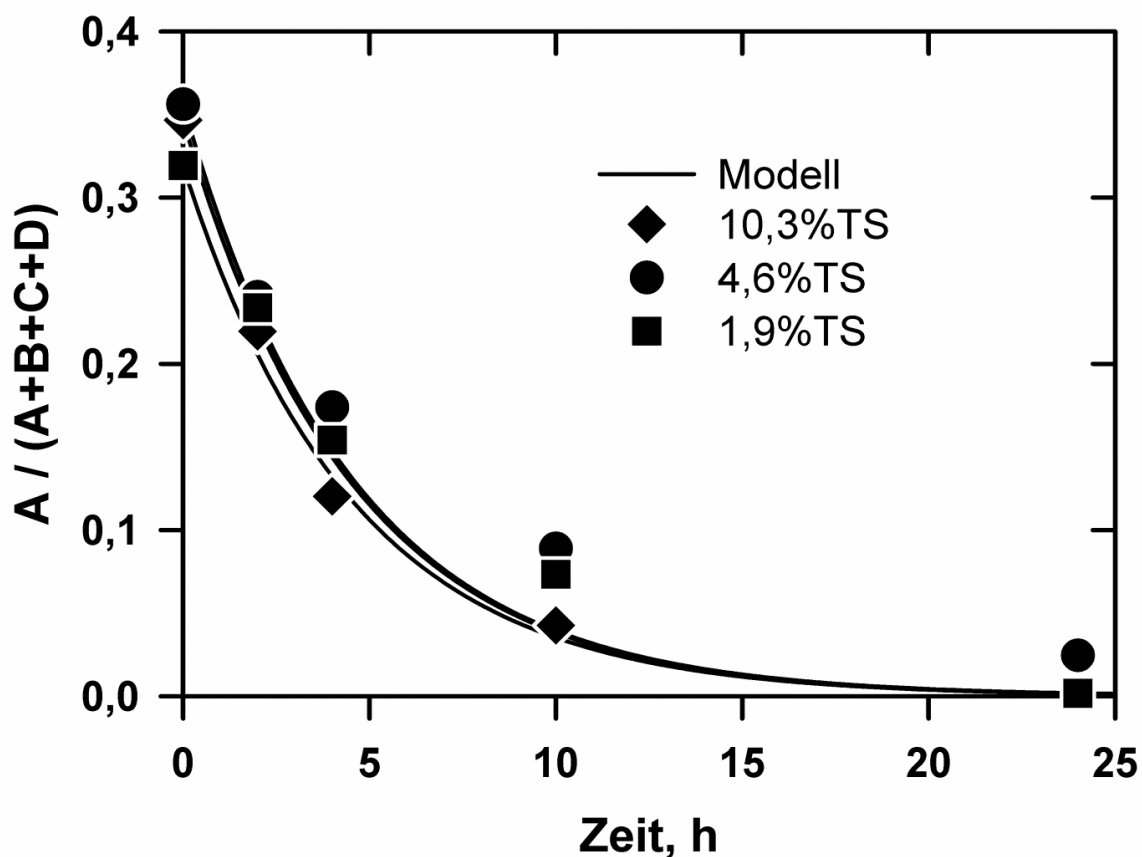


Abbildung 56: Konzentrationseffekt auf die Hydrolyse von LPM bei 220°C

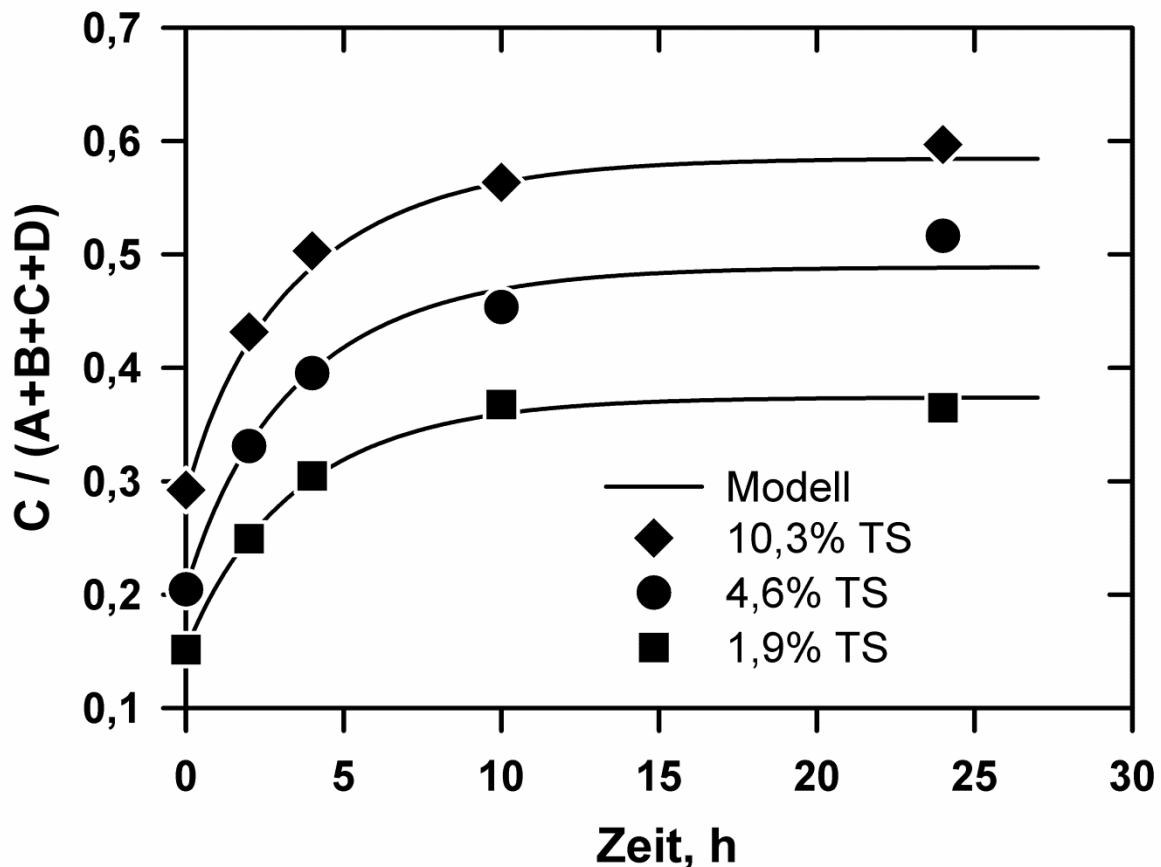


Abbildung 57: Konzentrationseffekt auf die Hydrokohle-Bildung aus LPM bei 220°C

Für mögliche Anwendungen der HTC ist eine Temperatur von <230°C sinnvoll, da man so eine höhere Kohleausbeute erzielen kann und gleichzeitig die Bildung unerwünschter Produkte vermeiden kann. Daher werden die meisten LPM-Experimente, einschließlich der Variation der Substratkonzentration, bei 220°C durchgeführt. In den Abb. 56 und 57 ist der Konzentrationseffekt auf die Biomasse-Hydrolyse (Abb. 56) und Hydrokohle-Bildung (Abb. 57) dargestellt.

Die Biomasse-Hydrolyse wird durch die Substratkonzentration nicht beeinflusst (Abb. 56). Der zeitliche Verlauf der Konzentration von A bezogen auf die Gesamtkohlenstoffkonzentration im System wird durch das Modell gut beschrieben (Abb. 56). Die Bildung der Hydrokohle (Abb. 57) wird stark beeinflusst durch die Biomasse-Konzentration. Im betrachteten Konzentrationsbereich (1,9-10,3 % Trockensubstanz Biomasse) schwankt die Kohleausbeute von ca. 35 bis 60 %. Der zeitliche Verlauf der Hydrokohle-Bildung wird durch das Modell sehr gut beschrieben. Dies konnte

durch die Anpassung der Reaktionsordnung n auf 1,53 (Tab. 38) für die Hydrokohle-Bildung ($B \rightarrow C$) erreicht werden. Eine hohe Substratkonzentration (A) und dementsprechend höhere Intermediatkonzentration (B) begünstigt eine höhere Kohleausbeute. Das Modell beschreibt auch den zeitlichen Verlauf der nicht gemessenen Konzentrationen B und D. Deren berechnete zeitliche Verläufe für die höchste Biomassekonzentration sind in Abb. 58 dargestellt.

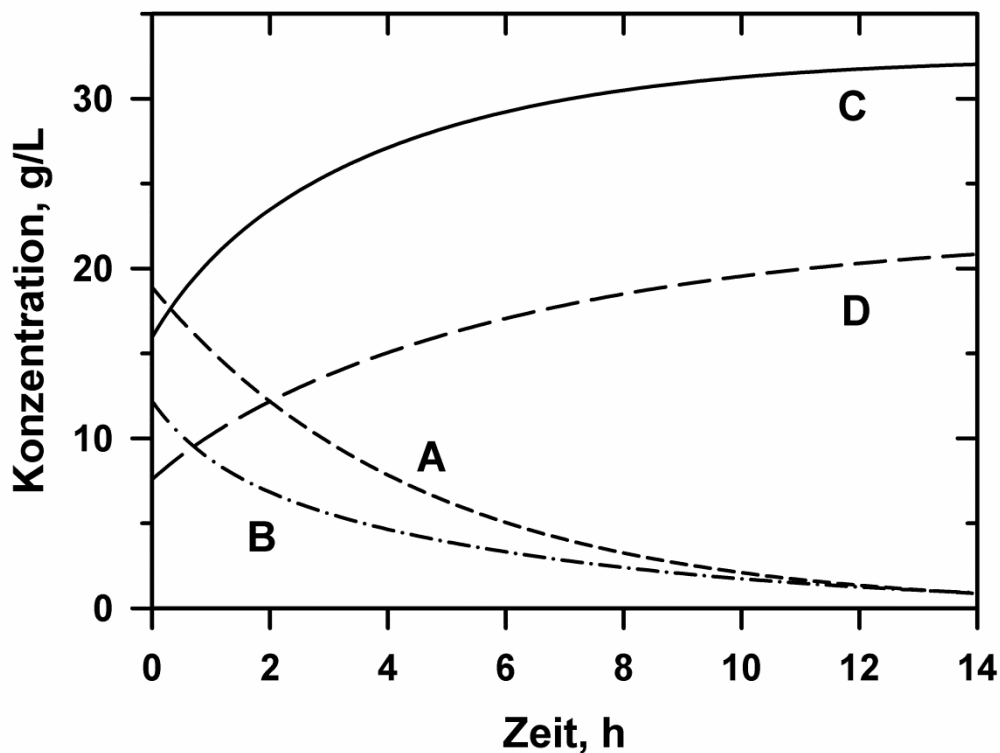


Abbildung 58: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 10,3 % TS; LPM)

Die Konzentration der Intermediate (B) bleibt gering; das Maximum wird während der Aufheizphase ($t < 0$) durchlaufen (Abb. 58). Bei niedrigeren Substratkonzentrationen (1,9% TS, LPM, 220°C) wird vom Modell eine höhere Konzentration an Nebenprodukten (D) gegenüber der Hydrokohle-Konzentration (C) berechnet (Abb. 59).

Auch der Verlauf der Konzentrationen für 240°C (Abb. 60) zeigt eine höhere Konzentration an Nebenprodukten (D) verglichen mit der Hydrokohle-Konzentration (C). Zudem erkennt man bei 240°C noch ein Maximum für die Konzentration von B. Die berechneten Werte für die kinetische Anpassung der LPM-Daten sind im Anhang hinterlegt (Tab. 54 u. 55).

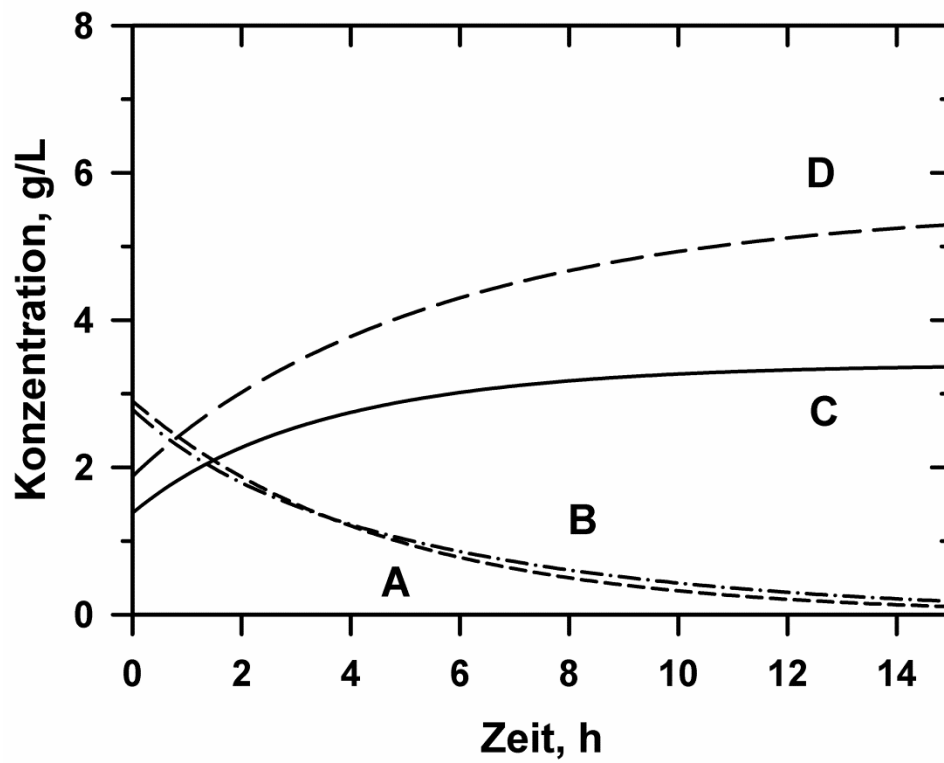


Abbildung 59: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 % TS; LPM)

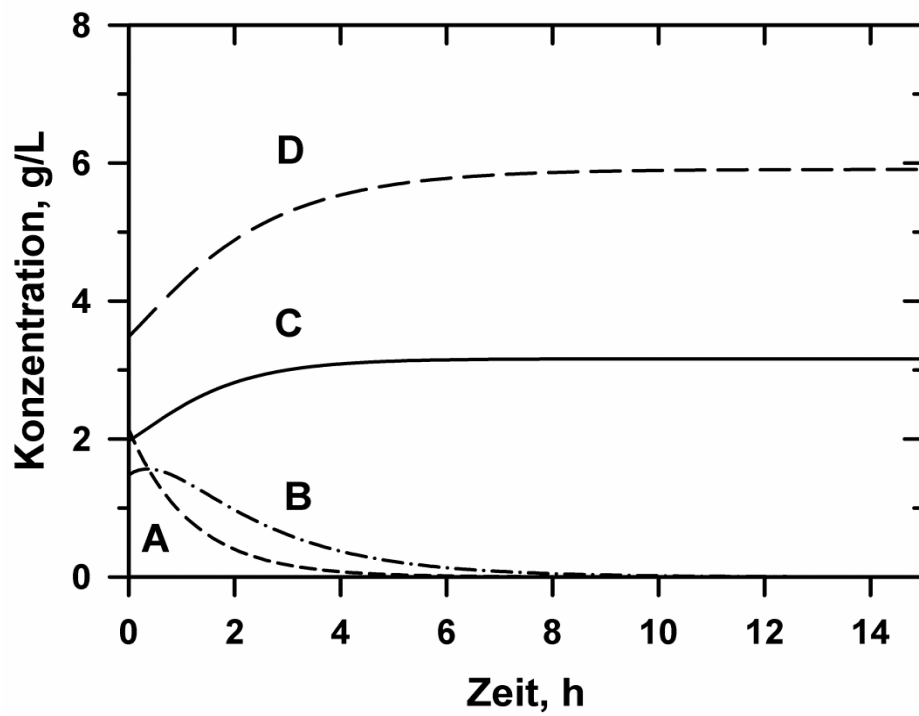


Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (240°C; 1,9 %TS; LPM)

5.7.4 Wiederverwendung der Flüssigphase

Um die Hydrothermale Karbonisierung möglichst umweltfreundlich durchzuführen, wird die Rezyklisierung des Prozesswassers notwendig sein. Dadurch wird Frischwasser gespart und die Abwassermenge reduziert. Die Menge an Kohlenstoff, die in der Flüssigphase gelöst bleibt, hängt neben der Temperatur auch vom Verhältnis Biomasse/Wasser ab und nimmt bei höherer Verdünnung zu. Durch Rückführung und Wiederverwendung von Prozesswasser könnte der Verlust an Kohlenstoff an die Flüssigphase verringert werden und die Kohlenstoffausbeute in der Feststoffphase erhöht werden. Dies liegt vermutlich an der weiteren Polymerisation von reaktiven Substanzen in der Flüssigphase zum Feststoff (Steman & Ziegler, 2011).

Stemann (2013) untersuchte die Rezyklisierung des Prozesswassers aus der HTC von Pappelholzspänen. Die Feststoffausbeute nimmt bei den Versuchen um 3 % und der Brennwert um 5 % zu.

Eine vergleichbare Studie wurde von Uddin et al. (2013) für Weihrauchkiefer bei 3 verschiedenen Temperaturen (200, 230 und 260°C) für eine Reaktionszeit von 5 Minuten durchgeführt. Nach der 1. Rückführung wird eine um 5 % größere Feststoffausbeute erhalten. In den weiteren Rückführungsversuchen unter Wiederverwendung der Flüssigphase wird eine ähnliche Feststoffausbeute erhalten. Bei den Brennwerten wird keine Veränderung festgestellt (Jin, 2014).

Auch Lynam et al. (2014) führten Rückführungen des Prozesswassers bei der HTC von Weihrauchkiefer durch. Dabei werden bei 200°C keine Veränderungen in der Feststoffausbeute festgestellt, wogegen bei 260°C eine erhöhte Feststoffausbeute erhalten wird. Die Feststoffausbeute nimmt von ursprünglich 57 % bis auf 65,6 % zu.

Eigene Untersuchungen mit Landschaftspflegematerial (LPM) sollen mögliche Einflüsse der Prozesswasserrezyklisierung auf die Feststoffausbeute, den Brennwert, den C-Gehalt und die Kohlestruktur aufzeigen. Dabei wird anhand der bisher durchgeführten Modellierung zu LPM der Messpunkt bei 240°C und 2h Reaktionszeit aus-

gewählt, da dort schon eine hohe Konzentration an flüssigen Nebenprodukten (D) vorliegt (Abb. 60).

Die REM-Aufnahmen von der Kohleprobe bei 240°C und 2 h (ohne Rückführung) sowie der 5. Rückführung der Flüssigphase zeigen doch im Vergleich zur Binsenkohle bei 180°C eine stärker aufgelöste Struktur, wobei auch Aggregate von Kohlemikrosphären erkennbar sind (Abb. 61 und 62). Dies deutet darauf hin, dass bei 240°C die Biomassestruktur stärker angegriffen wird und sich die Bestandteile (u.a. Cellulose und Hemicellulose) herauslösen.

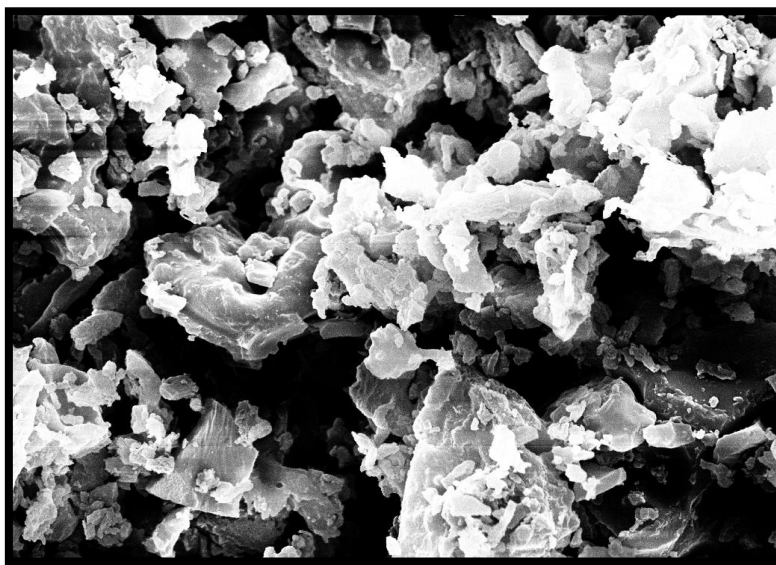


Abbildung 61: REM-Aufnahme Binsenkohle (240°C/2h)

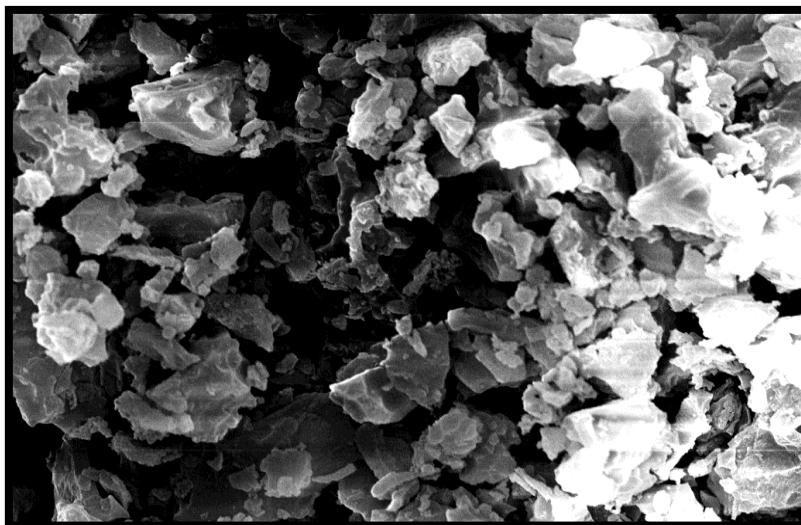


Abbildung 62: REM-Aufnahme Binsenkohle (Rückführung 5)

Die erhaltenen Feststoffausbeuten für den Versuch bei 240°C und 2 h sowie für die 5 Rückführungsversuche stimmen sehr gut mit der Literatur überein (Abb. 63). Es werden 5-10 % höhere Feststoffausbeuten infolge der Rückführung der Flüssigphasen erhalten (bezogen auf die frische Ausgangsbiomasse).

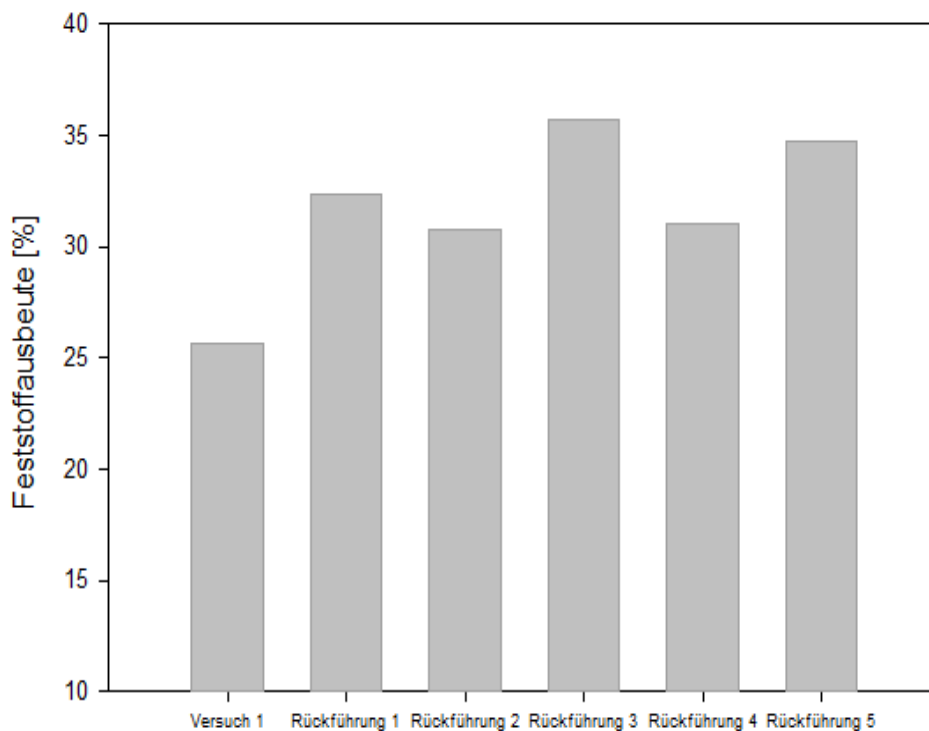


Abbildung 63: Feststoffausbeuten für 240°C und 2h (Versuch und die 5 Rückführungen)

Auch die erhaltenen Brennwerte zeigen infolge der Rückführung einen Anstieg (Abb. 64). Er nimmt von 27,3 MJ/kg (Versuch 1/240°C und 2h) bis auf einen maximalen Wert von 28,8 MJ/kg (Rückführung 3) zu. Dies entspricht einer Zunahme des Brennwertes von nahezu 5 % und entspricht somit den Daten von Steman (2013). Zudem scheint es, dass der Brennwert bei Rückführung 3 ein Maximum durchläuft. Brennwerte von größer 28 MJ/kg werden bei 240 °C und Haltezeiten von 4-24 h erreicht, sodass infolge der Rückführung kürzere Reaktionszeiten zur Erzeugung einer gleichwertigen Kohle nötig sind. Die Erzeugung eines höheren Brennwertes infolge der Prozesswasserrückführung ist natürlich auch ein willkommender Effekt.

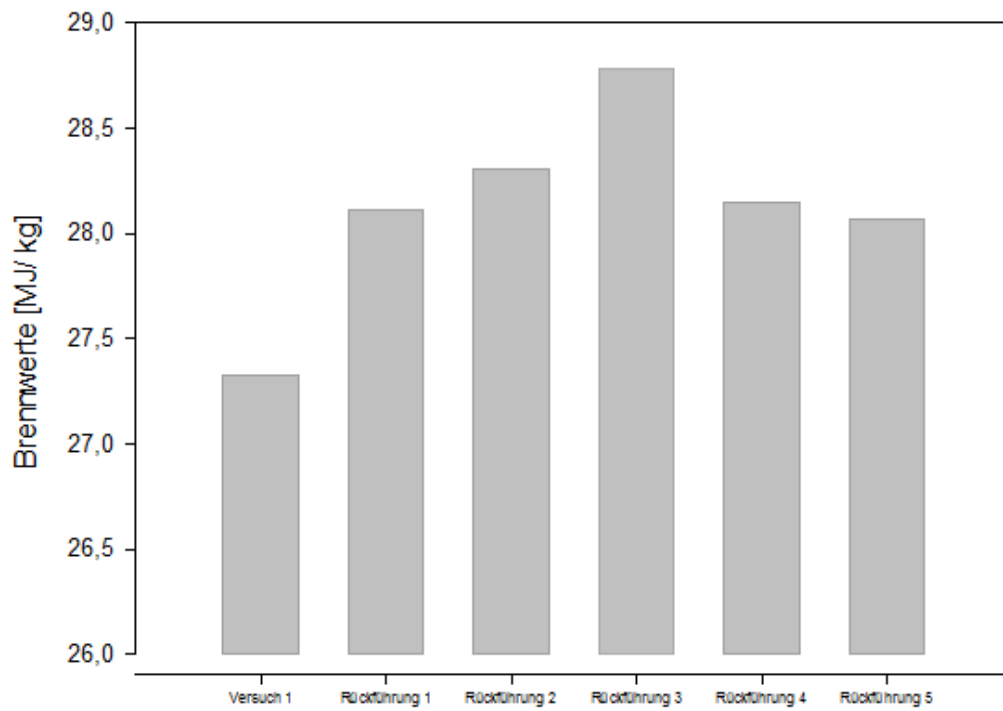


Abbildung 64: Brennwerte für 240°C und 2h (Versuch sowie 5 Rückführungen)

In der Abbildung 65 ist der DOC (gelöster organischer Kohlenstoff)-Gehalt der Versuche grafisch dargestellt.

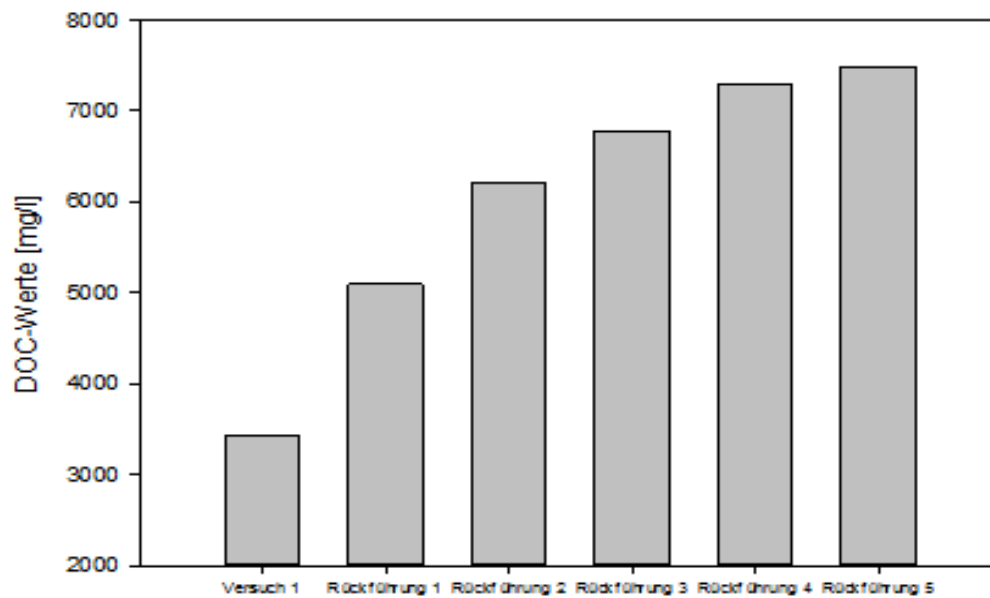


Abbildung 65: DOC-Gehalte in [mg/L] für 240°C und 2h (Versuch sowie 5 Rückführungen)

In der Flüssigphase strebt der angereicherte organische Kohlenstoff einem Grenzwert zu. Dies bestätigt die Ergebnisse von Steman et al. (2013), dass der DOC-Gehalt ab der fünften Rückführung einen konstanten Wert erreicht. Die Messwerte sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Daten aus den Rückführungsversuchen

Versuchs- bezeichnung	Trocken- masse Kohle [g]	Feststoff- ausbeute [%]	Brennwert [MJ/kg]	C- Gehalt [%]	DOC [mg/L]
Versuch 1	2,44	25,68	27,32	66,96	3430
Rückführung 1	3,07	32,21	28,11	68,38	5090
Rückführung 2	2,92	30,73	28,31	69,07	6200
Rückführung 3	3,40	35,74	28,80	69,50	6780
Rückführung 4	2,96	31,02	28,14	69,16	7300
Rückführung 5	3,30	34,72	28,06	68,87	7490

Auch die Kohlenstoffgehalte zeigen eine ansteigende Tendenz (Tab. 39). Das erhaltene Maximum der Brennwerte (Abb. 64) wird durch die Kohlenstoffgehalte bestätigt. Bezogen auf den Versuch 1 nimmt der Kohlenstoffgehalt um ca. 2,5 % zu. Dieses Ergebnis lässt sich durch eine weitere Polymerisation von reaktiven Substanzen in der Flüssigphase erklären. (Steman & Ziegler, 2011). Dafür verantwortlich mag das höhere Konzentrationsniveau sein.

Anhand dieser Daten wurde eine Kohlenstoffbilanz für die Rückführungsversuche erstellt (Tab. 56 im Anhang). Diese Bilanzierung weist auf einen systematischen experimentellen Fehler hin, denn es fehlt in dieser Bilanz ca. 1 g Kohlenstoff.

Die Ergebnisse von diesem ersten Vorversuch zur Rückführung des Prozesswassers zeigen anhand der Brennwerte, dass innerhalb einer kürzeren Reaktionszeit höhere Brennwerte infolge der Wiederverwendung der Flüssigphase erhalten werden.

5.7.5 Eisen-Katalyse

Der Einfluss von Eisen auf die Hydrothermale Karbonisierung von LPM (mit und ohne Zitronensäure) wurde im Temperaturbereich von 200-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (ohne Zitronensäure) liegt bei 6,3. Durch die Zugabe von Zitronensäure (0,2 g/L) wird der pH-Wert auf 4,8 reduziert. Durch die Zugabe von Eisen wird der pH-Wert bis auf 4,6 (0,0035 mol/L Eisensulfat) bzw. 3,5 (0,0036 mol/L Eisenchlorid) reduziert. Bei den Versuchen ohne Zitronensäure wird durch die Zugabe von Eisen der pH-Wert bis auf 6,1 (0,0035 mol/L Eisensulfat) bzw. 4,0 (0,0036 mol/L Eisenchlorid) reduziert. Die pH-Werte sind in Tab. 40 aufgeführt.

Tabelle 40: Gemessene pH-Werte durch die Zugabe von Eisen u. Zitronensäure

Additiv	Keine Zitronensäure	Zitronensäure (0,2 g/L)
Ohne Eisen	6,3	4,8
FeSO₄ (0,0035 mol/L)	6,1	4,6
FeCl₃ (0,0036 mol/L)	4,0	3,5

Ein katalytischer Effekt von Eisen kann für die Biomasse-Hydrolyse (A→B) erwartet werden (Lu et al., 2014), wobei unklar ist, ob es sich um einen Eisen- oder einen pH-Effekt handelt. Dies kann nur durch Untersuchungen mit weiteren organischen Säuren abschließend geklärt werden, was von einem anderen Projektpartner (Hochschule Osnabrück) untersucht wurde.

Der mögliche Eisen-Effekt wurde nur bei der niedrigsten LPM-Konzentration (1,9 % TS) untersucht. Es wurden jedoch zwei Versuche mit höherer Substratkonzentration (10,3 % TS, ohne Zitronensäure) durchgeführt, wo dem Reaktionsgemisch 0,0036 mol/L FeCl₃ hinzugegeben wurden. Die Reaktionen wurden bei 220°C für 4 bzw. 24 h Haltezeit durchgeführt. Auf die Feststoffausbeute hatte die Eisenzugabe keinen Einfluss und die Kohlenstoffgehalte der Hydrokohlen wiesen ähnliche Werte auf. Der Einfluss von Eisen auf den Kohlenstoffgehalt der Hydrokohlen bei den LPM-

Versuchen (mit und ohne Zitronensäure; 1,9 % TS) wird in den Abb. 66 und 67 deutlich.

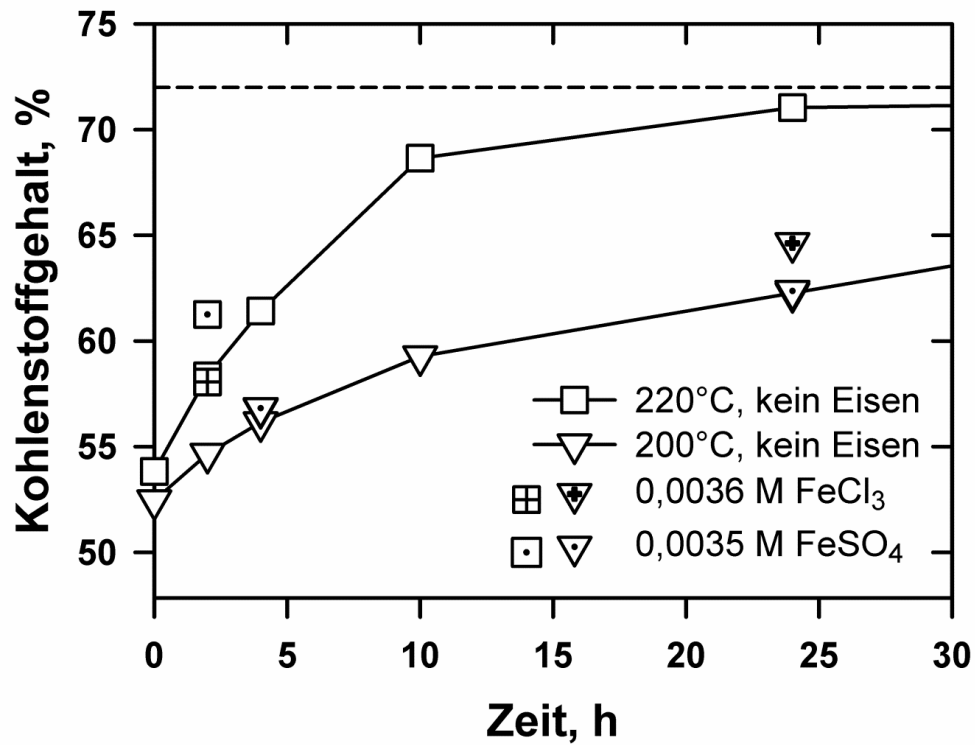


Abbildung 66: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Kohlenstoffgehalt von LPM (0,2 g/L Zitronensäure; 1,9 % TS)

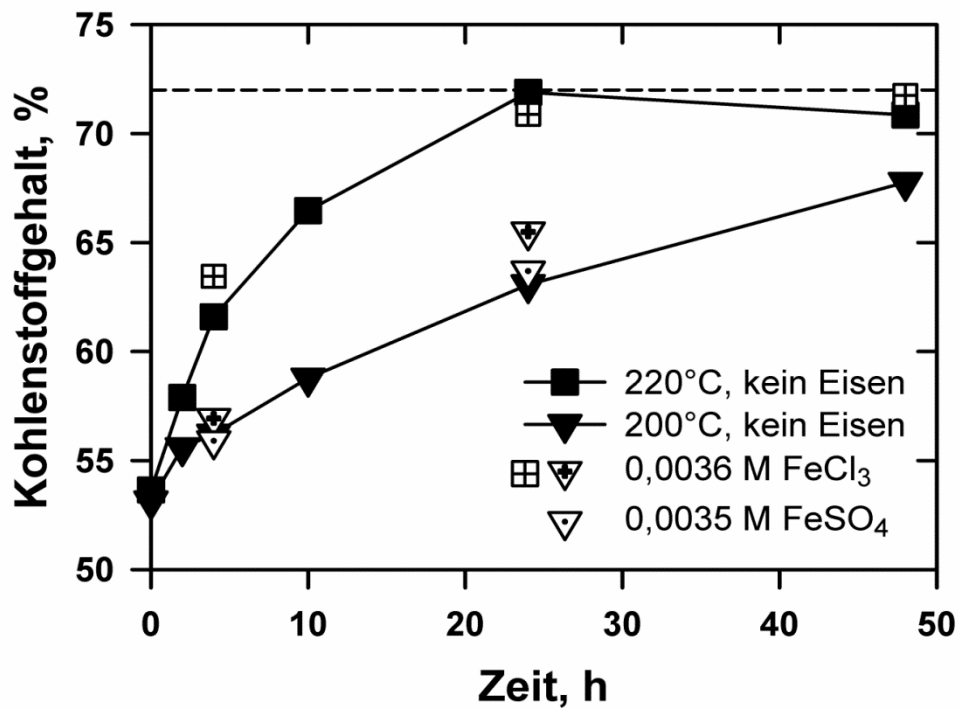


Abbildung 67: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Kohlenstoffgehalt von LPM (keine Zitronensäure; 1,9 % TS)

Der Kohlenstoffgehalt der Hydrokohlen (mit und ohne Zitronensäure) wird durch die Eisenzugabe um maximal 2,5 % erhöht (Abb. 66 und 67; 200°C, 24h; 220°C, 2 u. 4h). Die Eisenzugabe hat allenfalls einen geringen katalytischen Effekt. Vor allem bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Haltezeiten, wo die Katalyse durch Eisen den stärksten Effekt zeigen kann, stimmen die Ergebnisse mit und ohne Eisenzugabe gut überein (Abb. 66 und 67). Katalytische Effekte durch aus der Reaktorwand durch Korrosion freigesetztes Eisen können jedenfalls vernachlässigt werden.

Der Einfluss von Eisen auf den Brennwert der Hydrokohlen bei den LPM-Versuchen (mit und ohne Zitronensäure; 1,9 % TS) wird in den Abb. 68 und 69 deutlich.

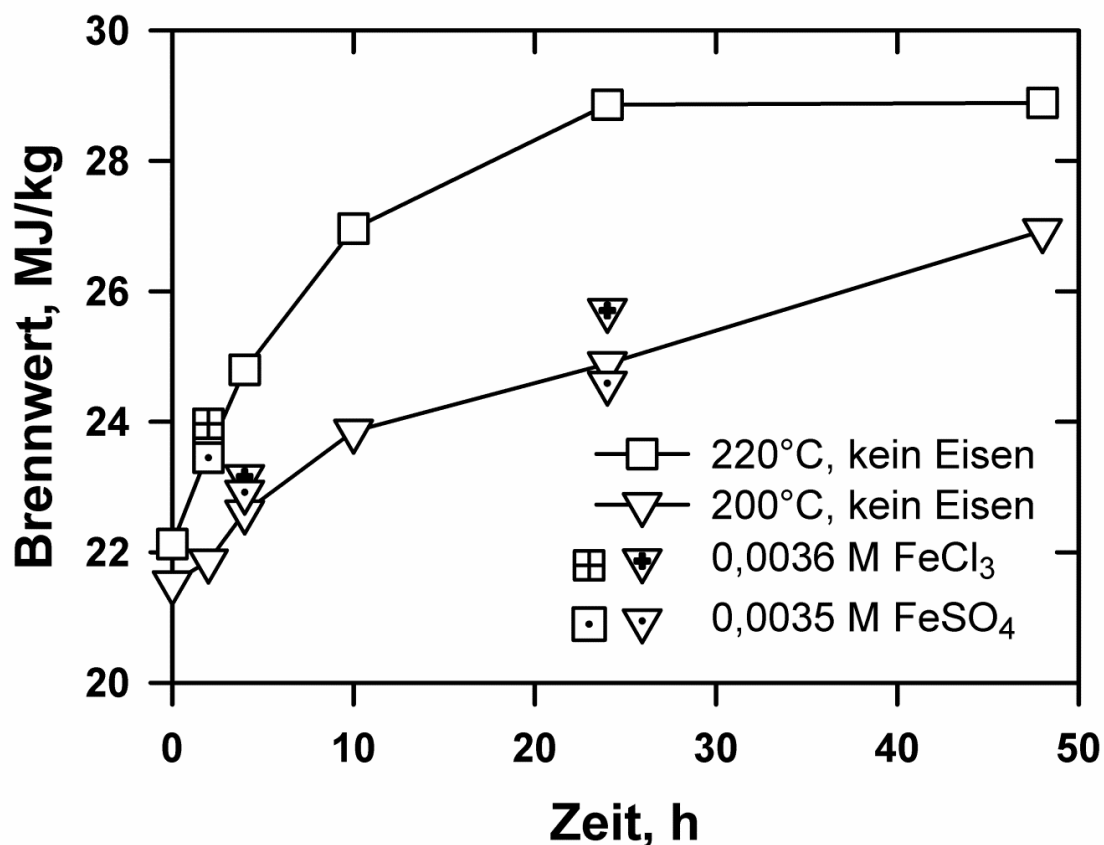


Abbildung 68: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Brennwert von LPM (0,2 g/L Zitronensäure; 1,9 % TS)

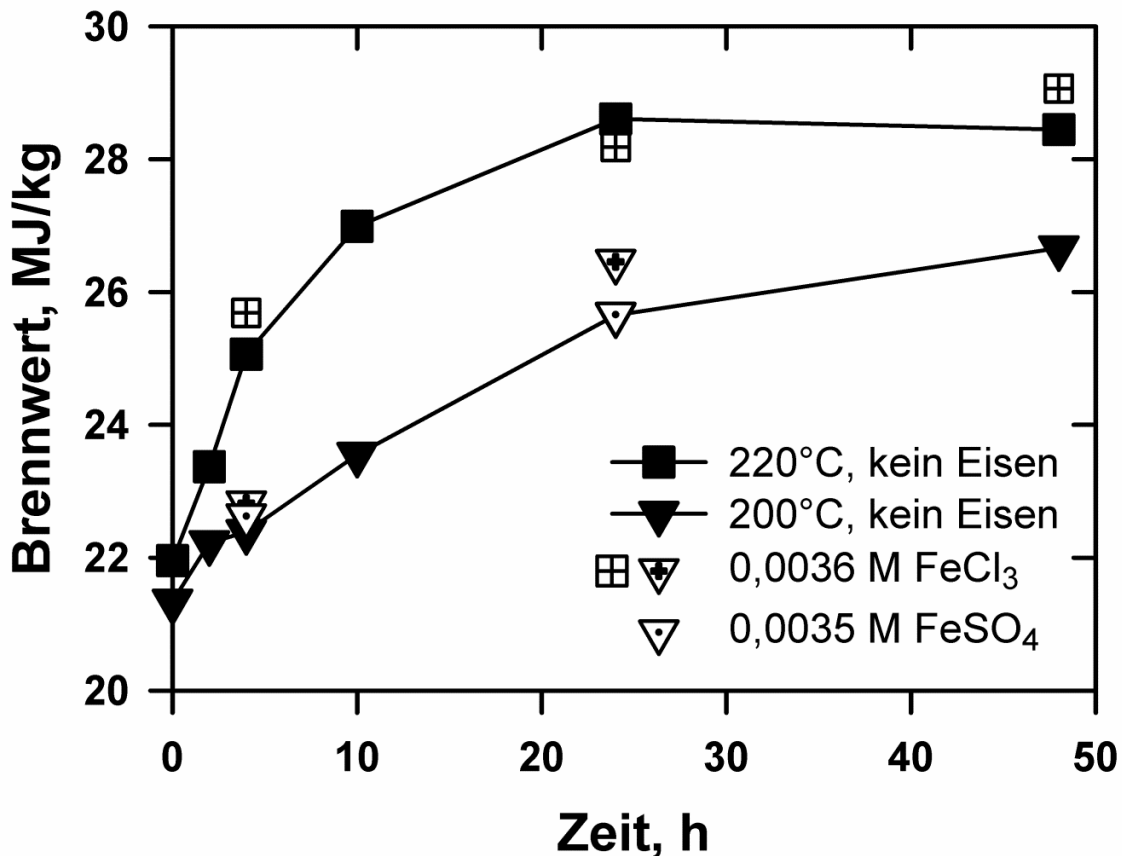


Abbildung 69: Effekt der Eisen-Zugabe auf den Brennwert von LPM (keine Zitronensäure; 1,9 % TS)

Die gemessenen Brennwerte der Hydrokohlen (mit und ohne Zitronensäure) werden durch die Eisenzugabe um maximal 0,8 MJ/kg erhöht. Vor allem bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Haltezeiten, wo die Katalyse durch Eisen den stärksten Effekt zeigen sollte, stimmen die Brennwerte mit und ohne Eisenzugabe überein.

Die Schlussfolgerung aus den Ergebnissen der Kohlenstoffgehalte und Brennwerte ist, dass durch Eisen ein äußerst geringer katalytischer Effekt auftritt.

Der Einfluss von Eisen auf die Feststoffausbeute bei den LPM-Versuchen (mit und ohne Zitronensäure; 1,9 % TS) wird in den Abb. 70 und 71 deutlich.

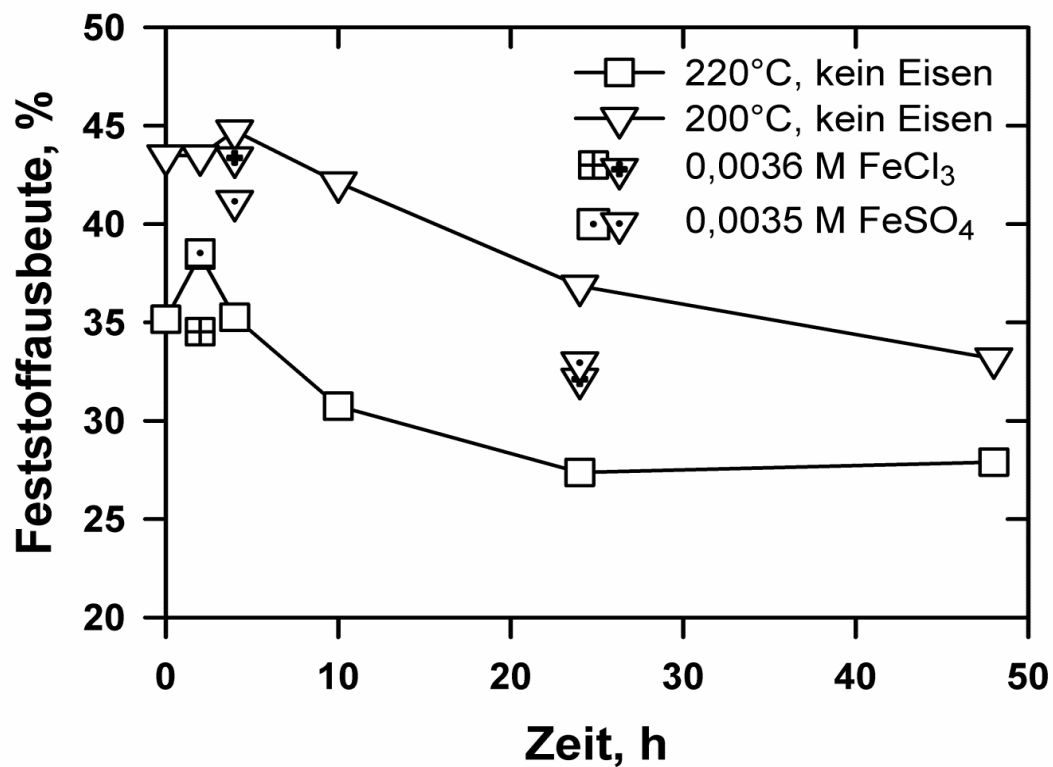


Abbildung 70: Effekt der Eisen-Zugabe auf die Feststoffausbeute von LPM (0,2 g/L Zitronensäure; 1,9 % TS)

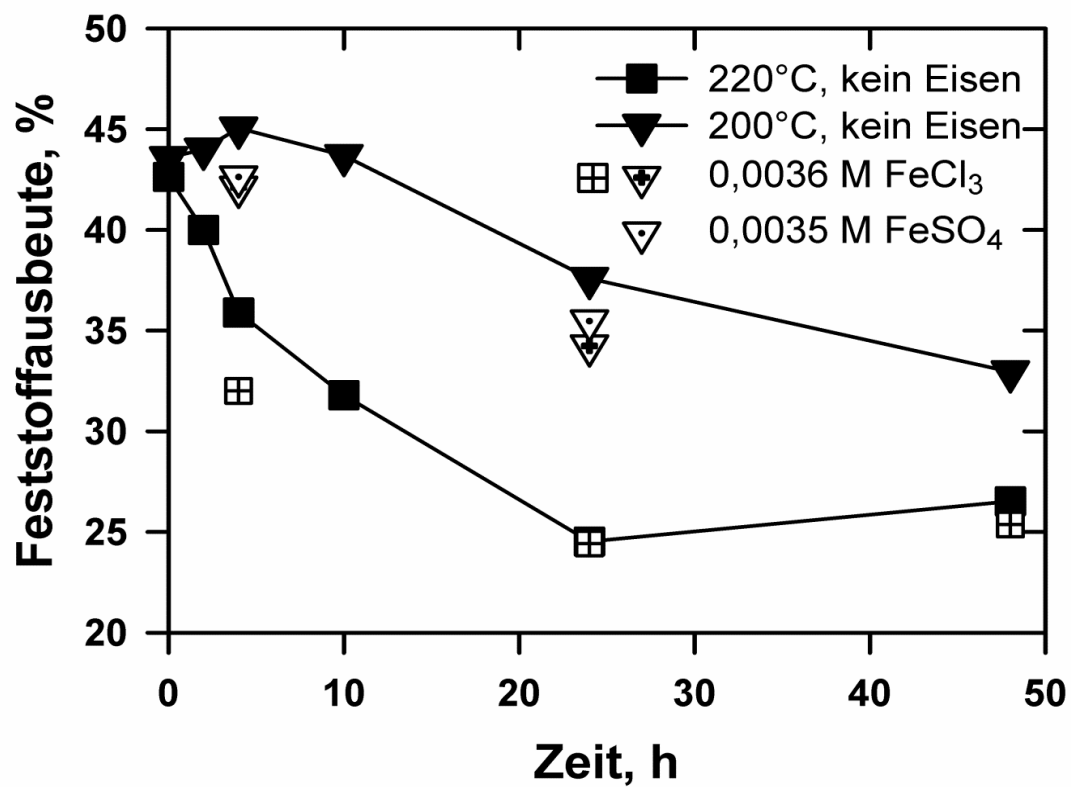


Abbildung 71: Effekt der Eisen-Zugabe auf die Feststoffausbeute von LPM (keine Zitronensäure; 1,9 % TS)

Die gemessenen Feststoffausbeuten der Hydrokohlen (mit und ohne Zitronensäure) werden durch die Eisenzugabe um maximal 4,5 % reduziert (Abb. 70 und 71; 200°C, 4 u. 24h; 220°C, 4h). Die Zugabe von Eisen hat also einen Einfluss auf die Feststoffausbeute. Dieser Effekt tritt bei den Versuchen mit und ohne Zitronensäure auf. Eine niedrigere Feststoffausbeute kann auf eine Beschleunigung der Biomasse-Hydrolyse (A→B) zurückgeführt werden (Lu et al., 2014).

Die experimentellen Daten der Eisenversuche sind tabellarisch (Tab. 57 u. 58) zusammengefasst im Anhang dieser Arbeit zu finden.

5.7.6 Verbleib des Eisens

Offene Fragen sind, wie sich Schwermetalle im HTC-Prozess auf die Flüssigphase und die Hydrokohle verteilen und ob diese Verteilung steuerbar ist.

Deshalb wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur sowie der eingesetzten Binsen-Masse auf die Verteilung der Eisen-Ionen untersucht. Insgesamt wurden 23 Versuche mit Eisen als Additiv durchgeführt, sodass mit der zusätzlichen Referenz (ohne Eisen) 24 Eisenkonzentrationen für die Flüssig- sowie die Feststoffphase vorliegen.

Das meiste Eisen verbleibt in der flüssigen Phase, was durch Abb. 72 deutlich wird. Bei 220°C und 240°C reichert sich das Eisen mit zunehmender Reaktionszeit im Feststoff an, wobei dies bei 240°C zu einem früheren Zeitpunkt auftritt (Abb. 73 und 74).

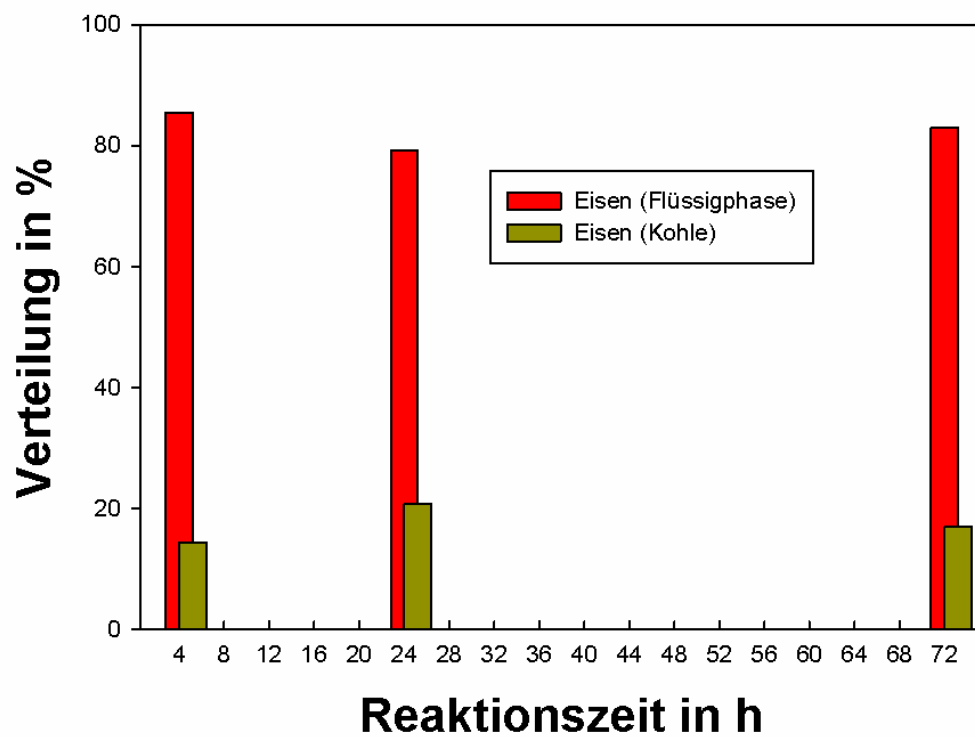


Abbildung 72: Verteilung von Eisen bei 200°C (0,0036 M FeCl_3)

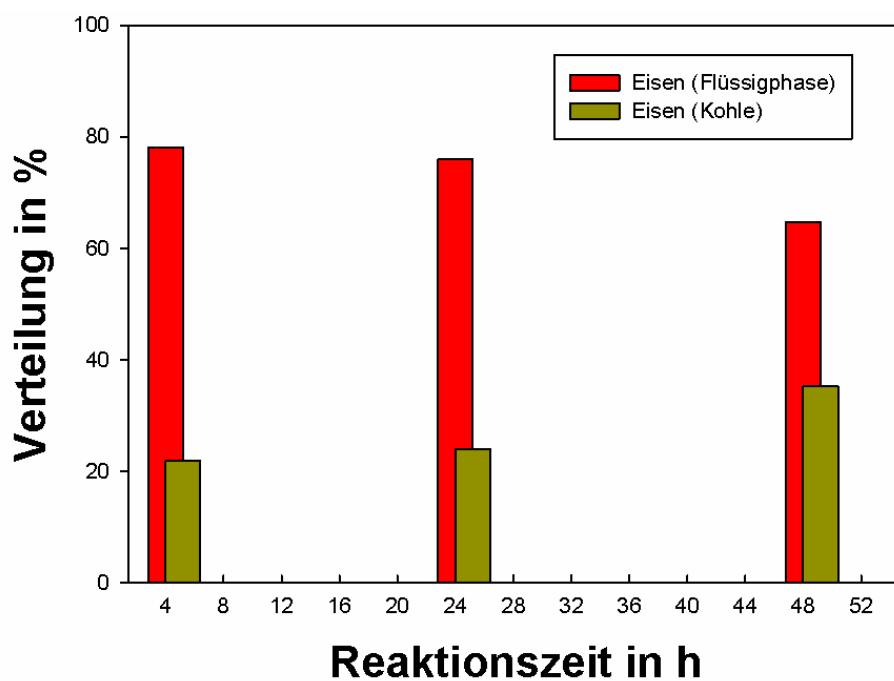


Abbildung 73: Verteilung von Eisen bei 220°C (0,0036 M FeCl_3)

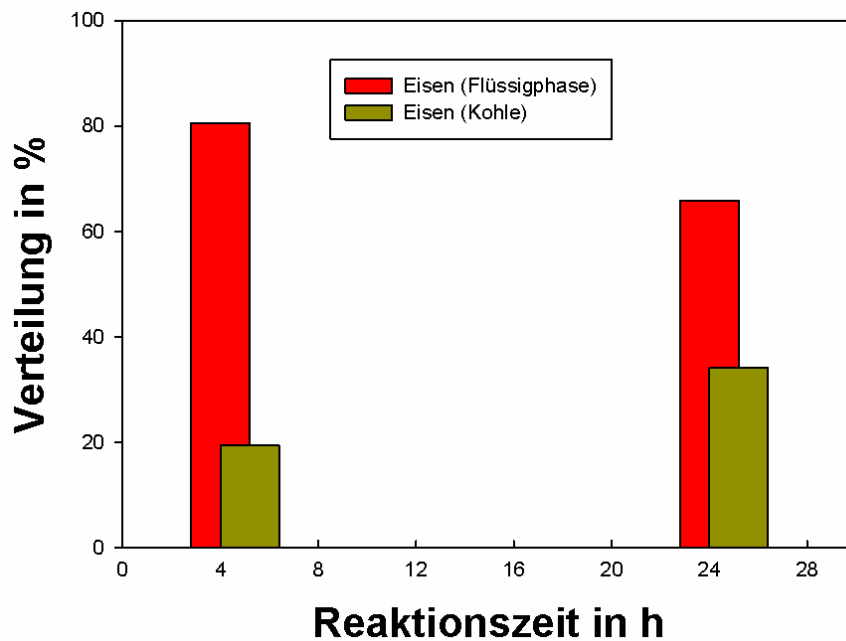


Abbildung 74: Verteilung von Eisen bei 240°C (0,0036 M FeCl₃)

Die Eisenkonzentrationen sind tabellarisch im Anhang (Tab. 59) zusammengestellt.

5.8 Laub

In dem nun folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Laub vorgestellt, diskutiert und mit der Fachliteratur verglichen. Im ersten Unterkapitel wird der Einfluss der Substratkonzentration analysiert und die wichtigsten Resultate der Versuchsreihen (Feststoffausbeute, Kohlenstoffgehalt und Brennwert) werden dargestellt.

5.8.1 Einfluss Temperatur und Substratkonzentration

Die Hydrothermale Karbonisierung von Laub wurde im Temperaturbereich von 200-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (mit Zitronensäure) liegt bei 4,05. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohlen ist in Abb. 75 dargestellt.

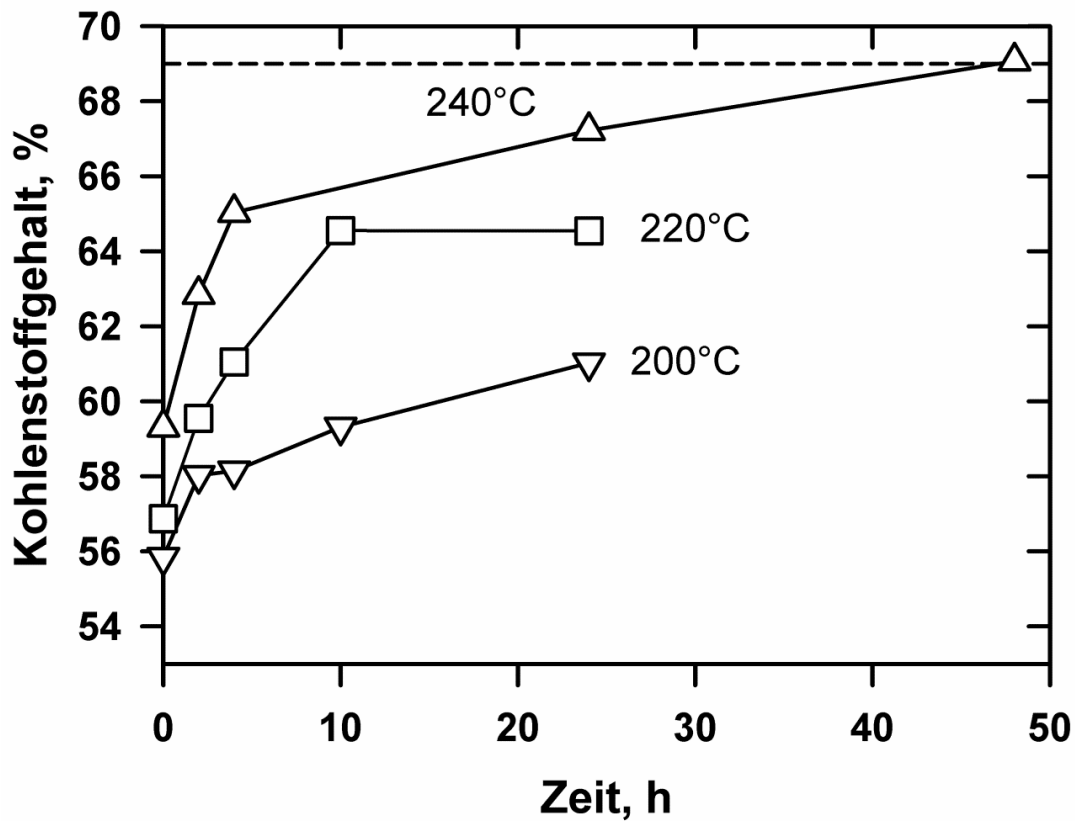


Abbildung 75: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Laub (0,2 g/L Zitronensäure)

Zum Beginn der Zeitachse in Abb. 75, am Punkt wo die Starttemperatur erreicht wird, hat der Kohlenstoffgehalt des Feststoffes einen höheren Wert als das Ausgangssubstrat (C: 49,3%; H: 5,84%; N: 0,58%) und nimmt mit der Temperatur zu. Nach 48 h bei 240 °C wird ein maximaler Kohlenstoffgehalt von 69 % erreicht. Neben dem Kohlenstoffgehalt von 69 % werden ein Wasserstoffgehalt von 5,4 % und ein Stickstoffgehalt von 1,0 % bestimmt. Zur Kontrolle des maximalen Kohlenstoffgehaltes wurde zudem auch ein Versuch bei 240 °C und 72h Haltezeit durchgeführt, wobei ein Kohlenstoffgehalt von 67,9 % erhalten wurde. Der maximale Kohlenstoffgehalt von 72 % wie beim LPM kann beim Laub nicht erreicht werden, was mit dem höheren Aschegehalt sowie einer anderen chemischen Zusammensetzung begründet werden kann. Die Karbonisierung von Laub führt bei 200°C nach 24h nur zu einem C-Gehalt von ca. 61 % und auch die Karbonisierungen bei 220°C bringen Hydrokohlen mit einem C-Gehalt von nur ca. 64 % hervor, sodass höhere C-Gehalte nur bei 240°C erreicht werden. Die Karbonisierung von Laub hängt sehr stark von der Temperatur ab.

Ramke et al. (2010) publizieren Kohlenstoffgehalte von 75 % für Mischlaub von verschiedenen Baumarten, sodass die eigenen Resultate diesen Wert nicht erreichen. Auch Titirici et al. (2007) publizieren für die HTC von Eichenlaub bei 200°C und 16 h einen Kohlenstoffgehalt von 73 %.

Der gemessene Brennwert der Hydrokohlen wird hauptsächlich durch deren Kohlenstoffgehalt bestimmt. Daher ähnelt der zeitliche Verlauf der Brennwerte in Abbildung 76 sehr stark der Abbildung 75.

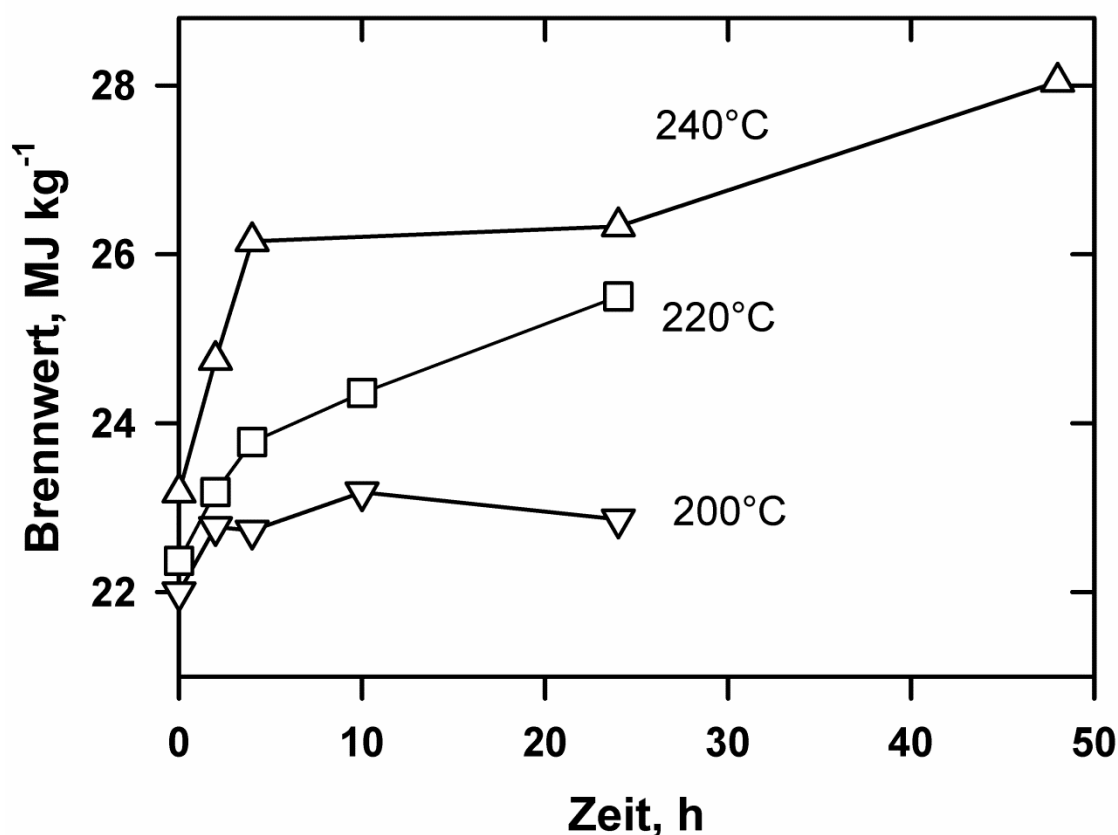


Abbildung 76: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte für die HTC von Laub (0,2 g/L Zitronensäure)

Zum Beginn der Zeitachse in Abb. 76 hat der Brennwert des Feststoffes einen höheren Wert als das Ausgangssubstrat (18,83 MJ/kg). Entsprechend nimmt der Brennwert auch bei $t=0$ mit der Temperatur zu. Der Brennwert der Hydrokohlen steigt mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur, was auf die Energieverdichtung infolge der HTC zurückzuführen ist. Während der maximal erreichbare Kohlenstoffgehalt bei

69 % liegt, wird ein maximaler Brennwert bei den Laub-Versuchen von ca. 28 MJ/kg erreicht. Der bei den LPM-Versuchen erhaltene Brennwert von 29 MJ/kg kann nicht erreicht werden. Die Abb. 76 zeigt zudem, dass das Rotbuchenlaub bei 200 °C noch nicht ausreichend karbonisiert wird. Dies wird durch einen Kohlenstoffgehalt von 61% (Abb. 75) und einen Brennwert von 22,8 MJ/kg (Abb. 76) bei 200°C und 24 h ersichtlich. Bei 240°C und 4 h hat die Hydrokohle schon einen Brennwert von 26 MJ/kg, was geeignete Parameter für die HTC von Laub sind. Für einen vergleichbaren Brennwert bei 220°C muss man das Laub mehr als 24 h karbonisieren.

Zudem nimmt auch die Feststoffausbeute bei 200 °C (Abb. 77) von 0 h-24 h Haltezeit nur auf 51% ab, was für eine nicht ausreichende Biomasse-Umwandlung hin zur Hydrokohle spricht. Die erhaltenen Feststoffausbeuten stimmen sehr gut mit der Literatur überein. Titirici et al. (2007) publizieren für die HTC von Eichenlaub bei 200°C und 16 h Haltezeit eine Feststoffausbeute von 54,2 %, was gut mit den eigenen Ergebnissen für das Rotbuchenlaub übereinstimmt.

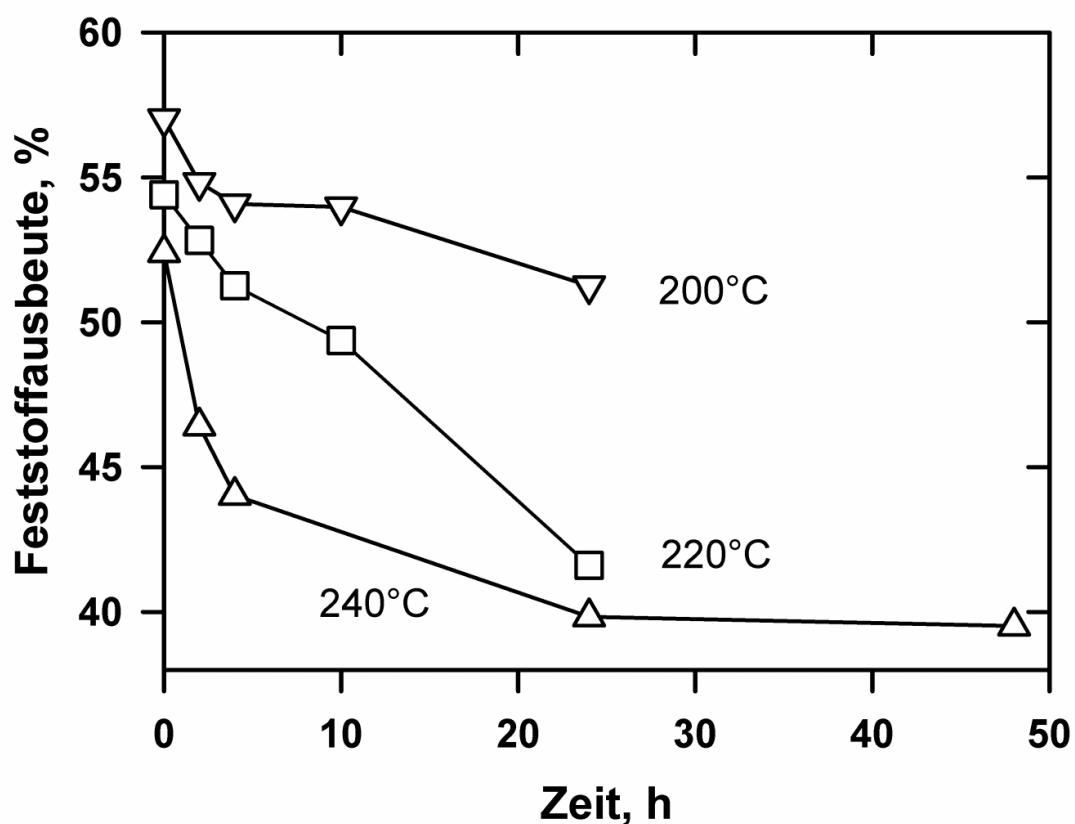


Abbildung 77: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die HTC von Laub (0,2 g/L Zitronensäure)

Eine Temperatur von 240°C ist für die Karbonisierung von Laub eher geeignet. Die Feststoffausbeute nimmt bei 240°C bis auf 40 % ab.

Die Laub-Versuche mit höherer Substratkonzentration zeigen, dass eine höhere Biomasse-Konzentration zu steigenden Feststoffausbeuten führt (Abb. 78).

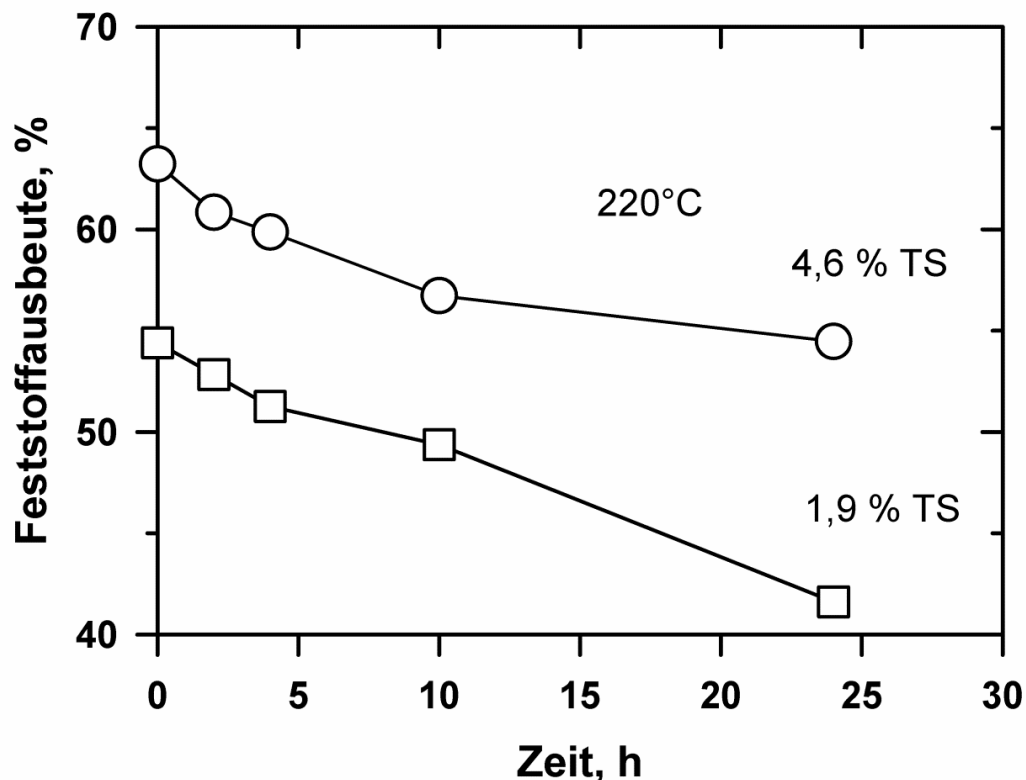


Abbildung 78: Einfluss der Laub-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure)

Die Kohlenstoffgehalte und die Brennwerte der Hydrokohlen werden davon nicht beeinflusst. Es ist bekannt, dass höhere Substratkonzentrationen sich nachteilig für die Gewinnung von Zwischenprodukten (Chemikalien) auswirken und gleichzeitig die Bildung der Hydrokohle begünstigen (Möller et al., 2011) (Knezevic et al., 2009). Falls höhere Kohleausbeuten gewünscht werden, dann kann dies durch höhere Substratkonzentrationen erreicht werden (Funke & Ziegler, 2010). Zum Beginn der Zeitachse in Abb. 78, wo die Starttemperatur erreicht wird, ist die Feststoffausbeute der

4,6% TS-Reihe (63%) deutlich größer verglichen mit der 1,9% TS-Reihe (54%). Dieser Unterschied bleibt erhalten. Mit zunehmender Reaktionszeit kommt es zu einer Abnahme der Feststoffausbeute bis auf 54 % (4,6% TS-Reihe) bzw. 41 % (1,9% TS-Reihe).

Die experimentellen Laub-Daten sind tabellarisch im Anhang (Tab. 60) zusammengefasst.

5.8.2 Modellierung der HTC von Laub

5.8.2.1 Modellanpassung (n = 1,53)

Die experimentell erhaltenen Daten für die Laub-Versuche werden mit dem beschriebenen Modell (Kap. 5.7.2) kinetisch ausgewertet. Die erhaltenen kinetischen Parameter für die HTC von Laub sind in Tabelle 41 dargestellt. Dabei wurde C als Hydrokohle aus Laub mit einem maximalen Kohlenstoffgehalt von 69 % definiert.

Tabelle 41: Optimierte Werte der Modell-Parameter (n = 1,53); $R^2=0,915$; Laub

Parameter [Einheit]	Wert
$k_{1,0} [h^{-1}]$	$1,18 \times 10^5$
$k_{2,0} [L^{0,53} g^{-0,53} h^{-1}]$	$2,43 \times 10^3$
$k_{3,0} [h^{-1}]$	$1,11 \times 10^5$
$E_{A,1} [kJ mol^{-1}]$	59,1
$E_{A,2} [kJ mol^{-1}]$	40,9
$E_{A,3} [kJ mol^{-1}]$	55,0

Dabei wird für die Modellierung die Reaktionsordnung von 1,53 zunächst fixiert. Wie erwartet ist die Aktivierungsenergie für die Biomasse-Hydrolyse (59,1 kJ/mol) von A zu B größer als die Aktivierungsenergien der Folgereaktionen von B zu C (40,9 kJ/mol) bzw. B zu D (55,0 kJ/mol). Die Aktivierungsenergien liegen zudem im Be-

reich der in der Literatur publizierten Werte (Liu & Balasubramanian, 2012) (Reza et al., 2013), wobei ein direkter Vergleich aufgrund des neuen Ansatzes (Modell) sowie der unterschiedlichen Ausgangssubstrate nicht möglich ist. Desweiteren fällt an Tabelle 41 auf, dass die Aktivierungsenergien für die Folgereaktionen ausgehend von B unterschiedliche Werte aufweisen. Daher scheint die Selektivität der Folgereaktion von der Temperatur abzuhängen. Niedrigere Temperaturen begünstigen die Bildung der Hydrokohle (C). Bei höheren Temperaturen wird die Bildung von Nebenprodukten (D) begünstigt, wodurch weniger Hydrokohle (C) entsteht. Die berechneten zeitlichen Verläufe der Substrat (c_A)- und Hydrokohle (c_C)-Konzentrationen, verglichen mit den experimentellen Werten, sind in den Abbildungen 79 und 80 dargestellt.

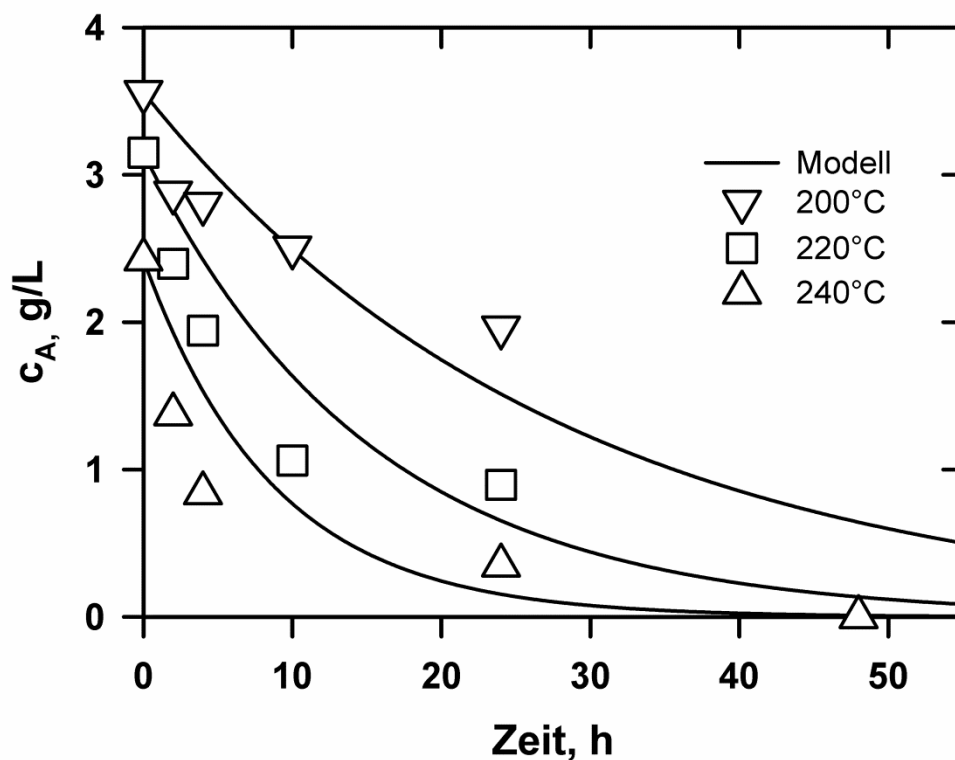


Abbildung 79: Einfluss der Temperatur auf die Laub-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure)

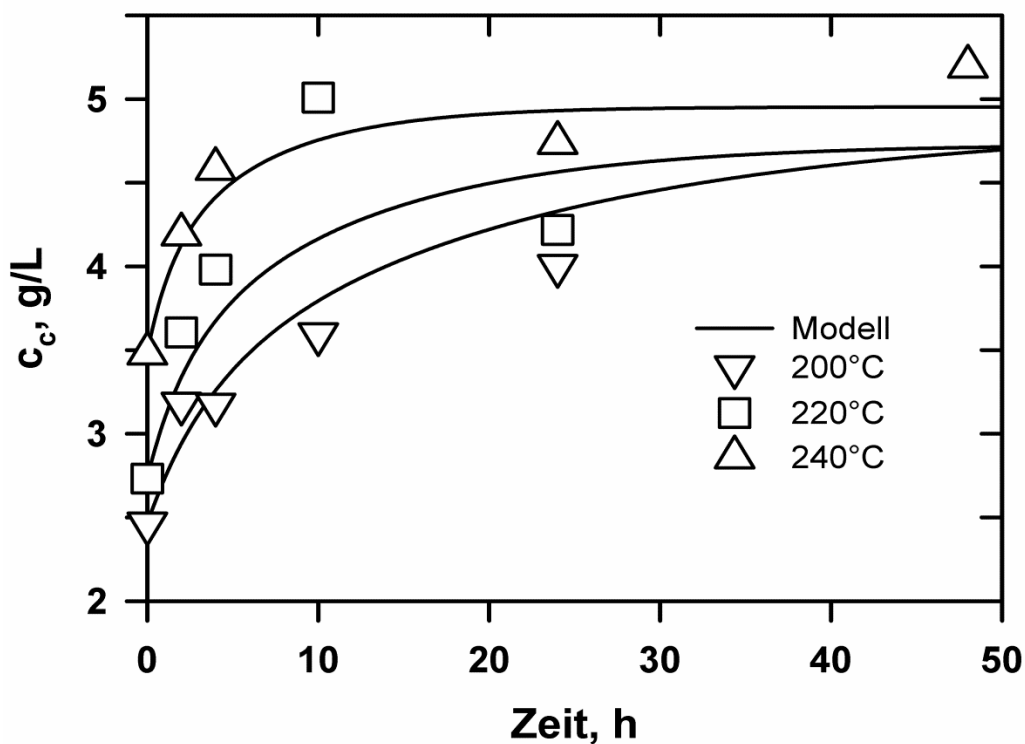


Abbildung 80: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus Laub (0,2 g/L Zitronensäure)

Man erkennt an Abb. 79, dass die Hydrolyse von Laub bei höheren Temperaturen schneller abläuft. Jedoch nähert sich die Konzentration an A (c_A) erst bei 240°C und $t > 30$ h den 0 g/L, sodass das Laub nicht vollständig aufgelöst wird. Dies kann mit der Zusammensetzung vom Laub begründet werden. Insbesondere der hohe Lignin-Anteil muss dabei berücksichtigt werden. Die Beschreibung der Hydrolyse-Reaktion, insbesondere 220°C und 240°C, ist nicht optimal (Abb. 79).

Die Hydrokohle-Bildung wird für 200°C und 240°C gut (Abb. 80) beschrieben. Bei der 220°C Messreihe weichen insbesondere der 10 h und 24 h Messpunkt stark vom Modell ab, aber in gegensätzliche Richtungen.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Substratkonzentration wurden bei 220°C durchgeführt. In den Abb. 81 und 82 ist der Konzentrationseffekt auf die Biomasse-Hydrolyse und Hydrokohle-Bildung dargestellt. Die Konzentrationen von A bzw. C werden auf die Gesamtkohlenstoffkonzentration im System bezogen.

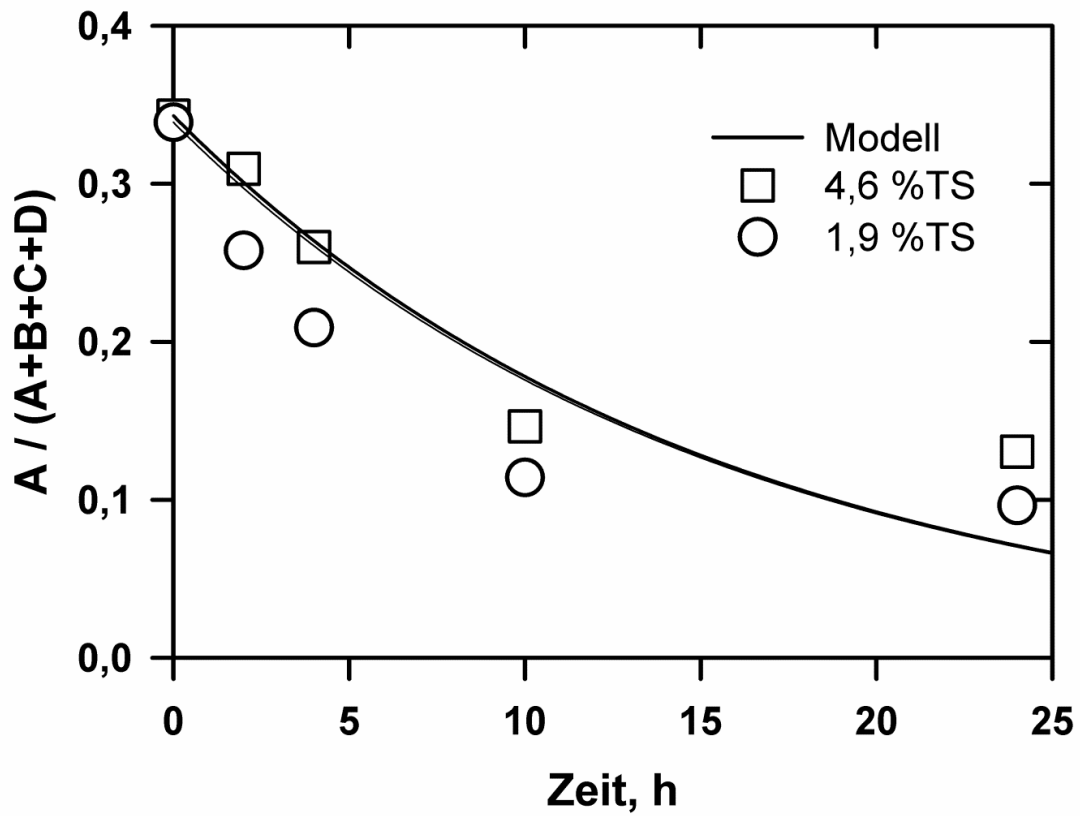


Abbildung 81: Laub-Konzentrationseffekt (Hydrolyse bei 220°C)

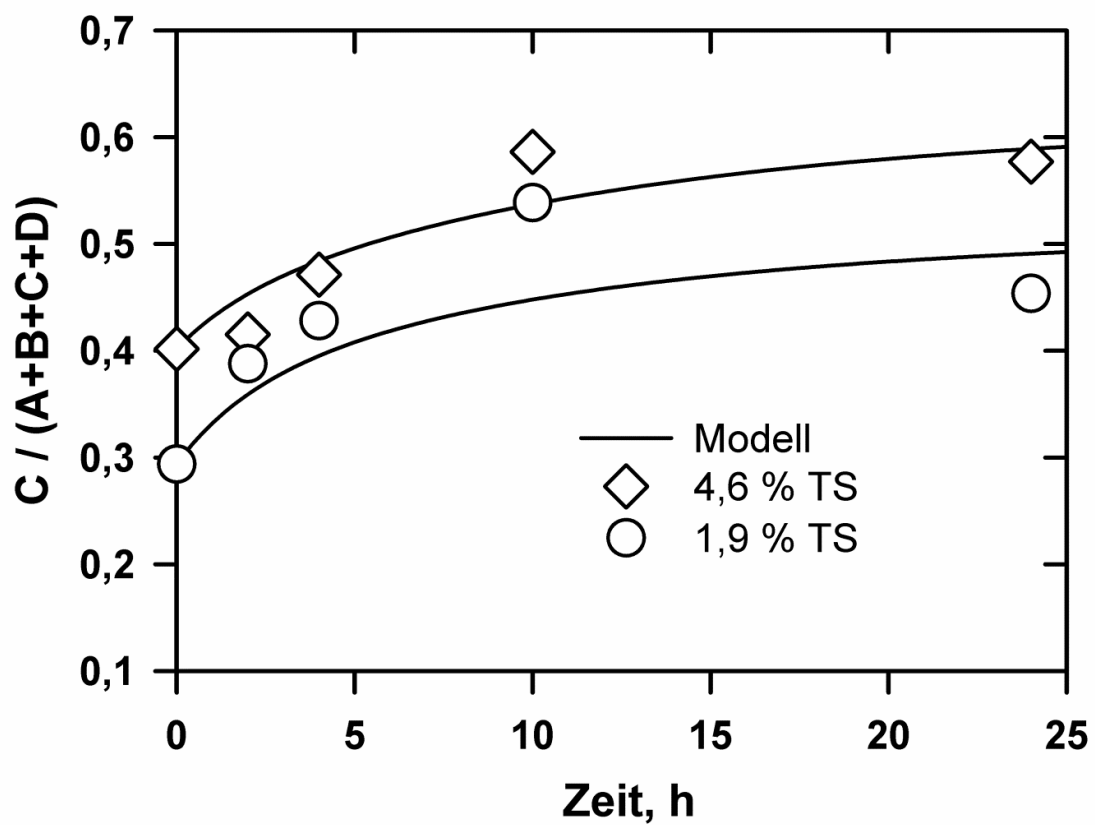


Abbildung 82: Laub-Konzentrationseffekt (Hydrokohle-Bildung bei 220°C)

Das Modell beschreibt die Biomasse-Hydrolyse als unabhängig von der Substratkonzentration (Abb. 81).

Die Bildung der Hydrokohle (Abb. 82) wird stark beeinflusst durch die Biomasse-Konzentration. Im betrachteten Konzentrationsbereich (1,9-4,6 % Trockensubstanz Laub) schwankt die Kohleausbeute von ca. 40 bis 55 %. Der zeitliche Verlauf der Hydrokohle-Bildung wird durch das Modell gut beschrieben (Abb. 82). Nur der Messpunkt bei 10 h in der 1,9 % TS-Reihe weicht doch sehr stark vom Modell ab. Auch eine Wiederholungsmessung führt zu keinem anderen Resultat.

Eine hohe Substratkonzentration (A) und dementsprechend höhere Intermediatkonzentration (B) begünstigt eine höhere Feststoffausbeute. Das Modell beschreibt auch den zeitlichen Verlauf der nicht gemessenen Konzentrationen B und D. Deren berechnete zeitliche Verläufe für die höchste Biomassekonzentration sind in Abb. 83 dargestellt.

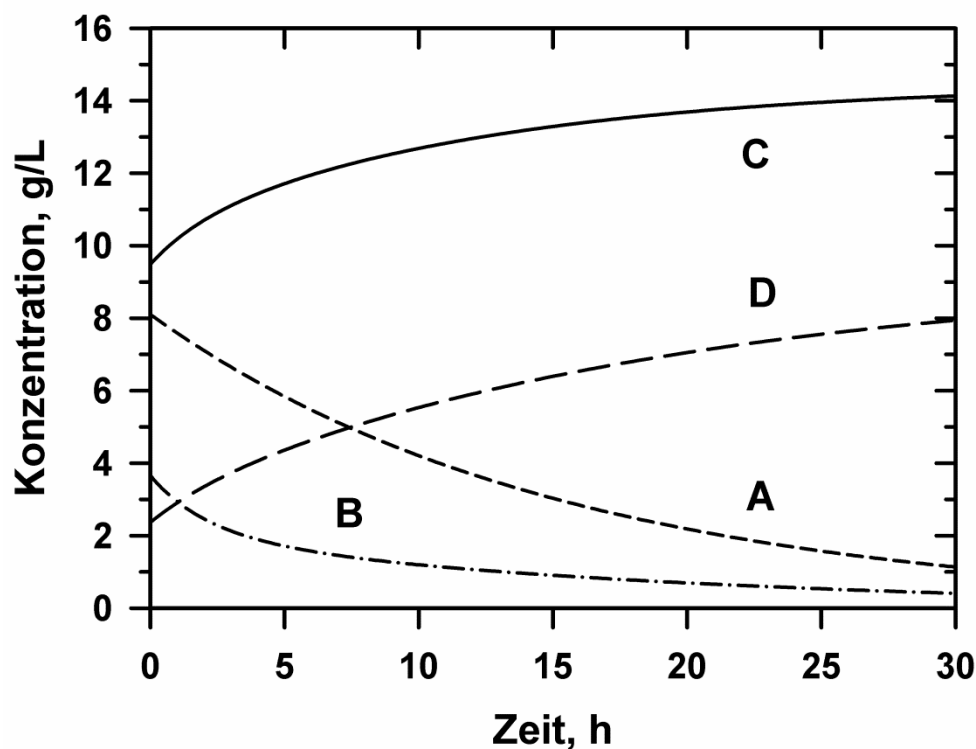


Abbildung 83: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 4,6 % TS; Laub)

Die Konzentration der Intermediate (B) bleibt gering, sodass deren Maximum bezogen auf die Konzentration während der Aufheizphase ($t < 0$) durchlaufen wird (Abb. 83).

Bei niedrigeren Substratkonzentrationen (1,9% TS, Laub) wird vom Modell ein ähnlicher Konzentrationsverlauf für die Komponenten berechnet (Abb. 84), wobei die berechnete Konzentration an C deutlich niedriger ist verglichen mit Abb. 83.

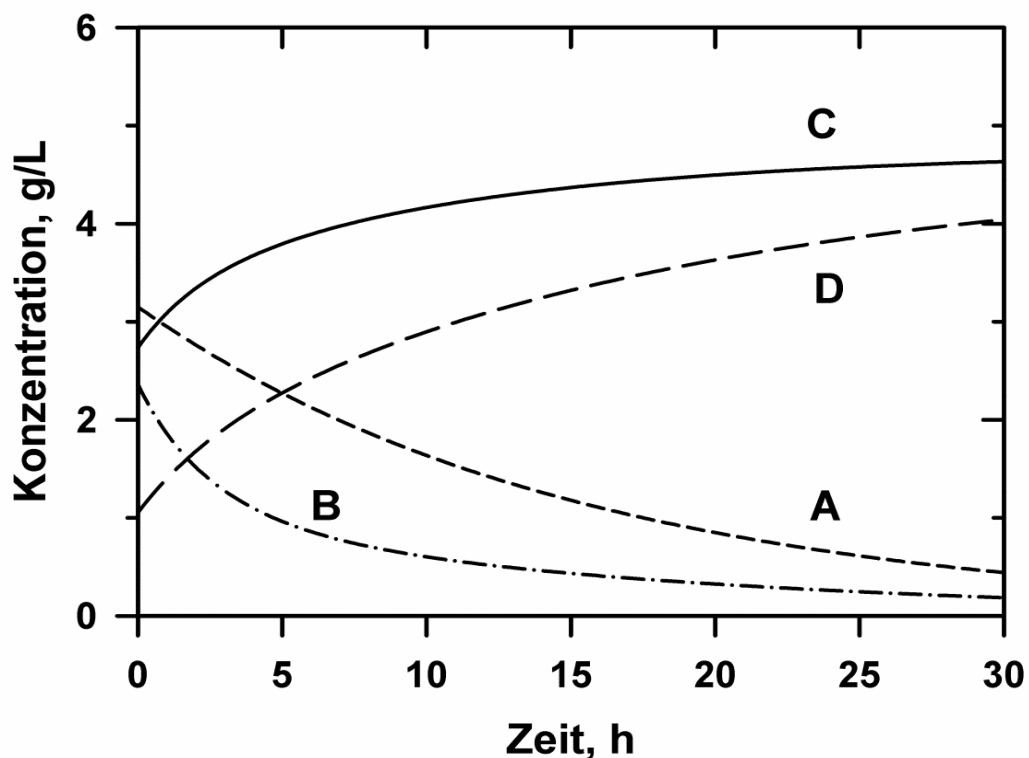


Abbildung 84: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 % TS; Laub)

Zudem fällt an beiden Abbildungen auf, dass die Konzentrationsabnahme von A sehr schleppend verläuft, was ein Indiz für schwer hydrolysierbare Bestandteile ist. Biomassen mit hohem Lignin-Gehalt sind für die HTC weniger geeignet.

5.8.2.2 Modellanpassung (Variation von n)

Die Software Modelmaker ermöglicht die Anpassung der experimentellen Daten an das vorgeschlagene Modell, wobei die Reaktionsordnung n im vorherigen Abschnitt konstant gelassen wurde. Im Folgenden wird auch die Reaktionsordnung optimiert. Dadurch verändern sich natürlich auch die anderen kinetischen Parameter. Die unter Variation von n erhaltenen kinetischen Konstanten sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

Tabelle 42: Optimierte Werte der Modell-Parameter; $R^2=0,915$; Laub

Parameter [Einheit]	Wert
$k_{1,0} [h^{-1}]$	$3,0 \times 10^5$
$k_{2,0} [L^{1,48} g^{-1,48} h^{-1}]$	$9,3 \times 10^3$
$k_{3,0} [h^{-1}]$	$8,8 \times 10^4$
$E_{A,1} [kJ mol^{-1}]$	62,9
$E_{A,2} [kJ mol^{-1}]$	46,9
$E_{A,3} [kJ mol^{-1}]$	55,6
n [-]	2,48

Die beste Anpassung für Laub erfolgt für eine Reaktionsordnung von $n = 2,48$ für die Bildung der Hydrokohle. Die Aktivierungsenergie $E_{A,1}$ für die erste Reaktion von der Biomasse (A) zu den gelösten Zwischenprodukten (B) liegt bei 62,9 kJ/mol und ist damit etwas höher. Die Aktivierungsenergien $E_{A,2}$ und $E_{A,3}$ liegen bei 46,9 und 55,6 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie $E_{A,3}$ weist somit fast den gleichen Wert auf, wie bei der Anpassung mit $n=1,53$. Die Aktivierungsenergie $E_{A,2}$ nimmt dagegen um mehr als 6 kJ/mol zu.

Die berechneten zeitlichen Verläufe der Substrat- (c_A) und Hydrokohlen- (c_C) Konzentrationen werden mit den experimentellen Werten für 200°C, 220°C und 240°C in den Abbildungen 85 bis 86 verglichen.

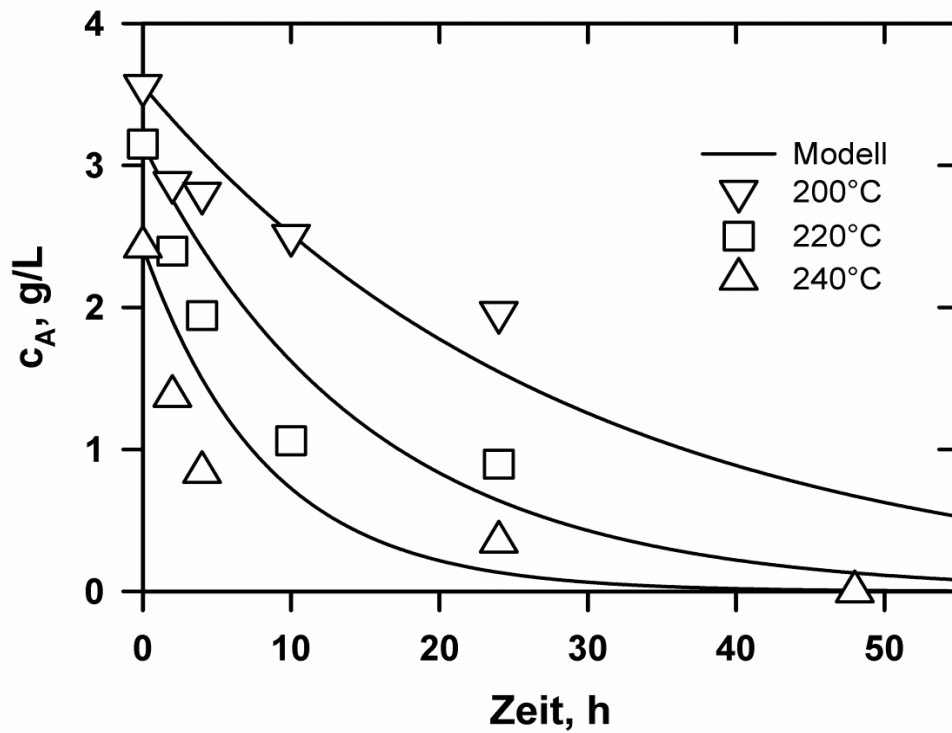


Abbildung 85: Einfluss der Temperatur auf die Laub-Hydrolyse (0,2 g/L Zitronensäure)

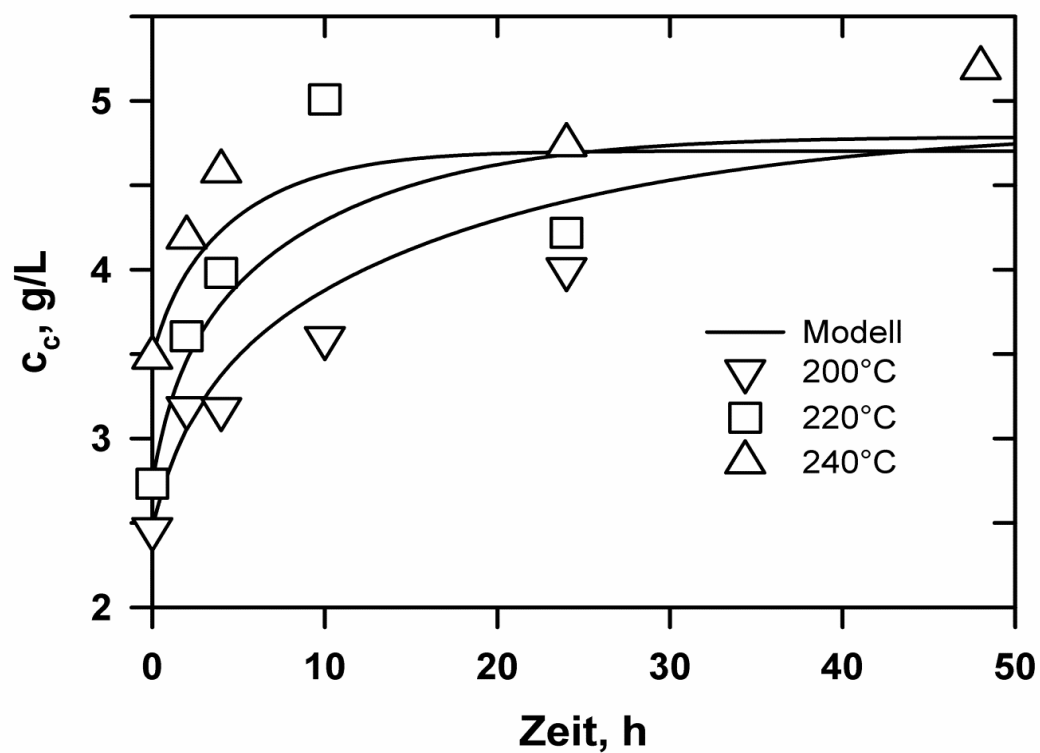


Abbildung 86: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus Laub (0,2 g/L Zitronensäure)

Die Beschreibung der Hydrolyse-Reaktion, insbesondere 220°C und 240°C, ist weiterhin nicht optimal (Abb. 85).

Die Hydrokohle-Bildung wird für alle Temperaturen noch gut (Abb. 86) beschrieben. Wie auch bei $n=1,53$ weichen bei der 220°C Messreihe insbesondere der 10 h und 24h Messpunkt stark vom Modell ab. Des Weiteren fällt bei der nun ausgeführten Modellierung auf, dass auch der Messpunkt bei 240°C und 48 h vom Modell abweicht.

Das Modell beschreibt auch den zeitlichen Verlauf der nicht gemessenen Konzentrationen B und D. Deren berechnete zeitliche Verläufe für Laub sind in Abb. 87 dargestellt.

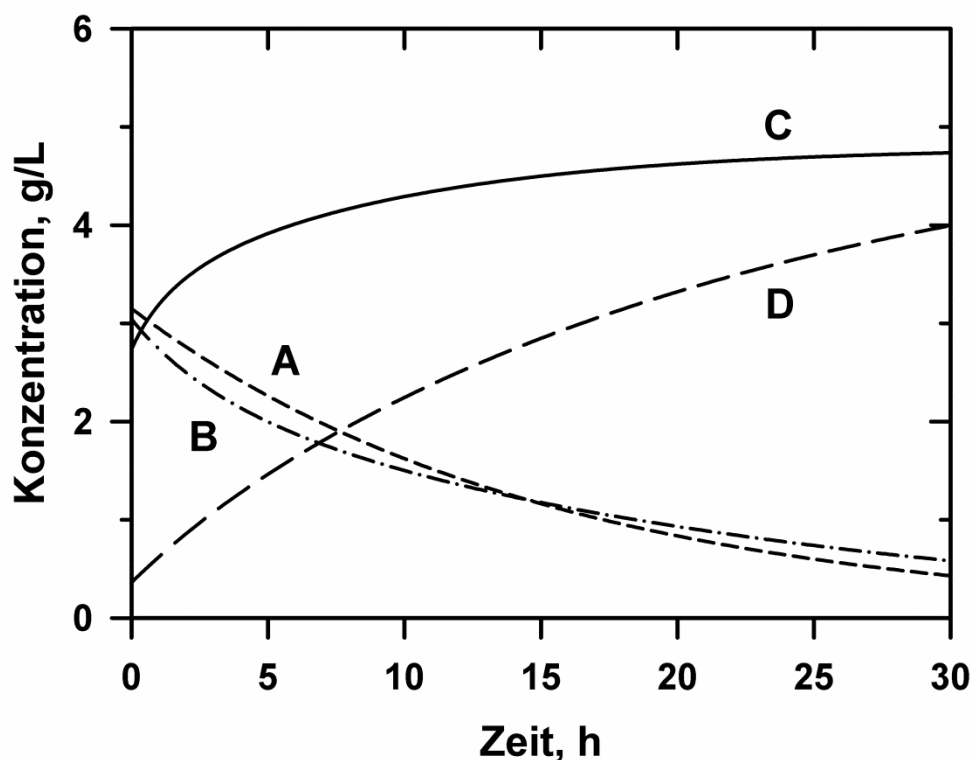


Abbildung 87: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C, TS: 1,9 %; Laub)

Verglichen mit Abb. 84 ($n = 1,53$) fällt auf, dass infolge der Variation von n eine höhere Konzentration an B zu frühen Reaktionszeiten berechnet wird. Die berechneten Werte für die kinetische Modellierung der Laub-Daten sind im Anhang (Tab. 61) aufgeführt.

5.9 Rübenblatt

In dem nun folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Rübenblatt vorgestellt und diskutiert. Das Rübenblatt soll als Testsubstrat für die HTC von wässriger Biomasse fungieren, denn bislang sind im Rahmen dieser Arbeit nur relativ trockene Biomassen karbonisiert worden.

5.9.1 Einfluss Reaktionsparameter und Substratkonzentration

Die Hydrothermale Karbonisierung von Rübenblatt wurde im Temperaturbereich von 180-240°C untersucht. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches liegt bei 6,4. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohlen ist in Abb. 88 dargestellt.

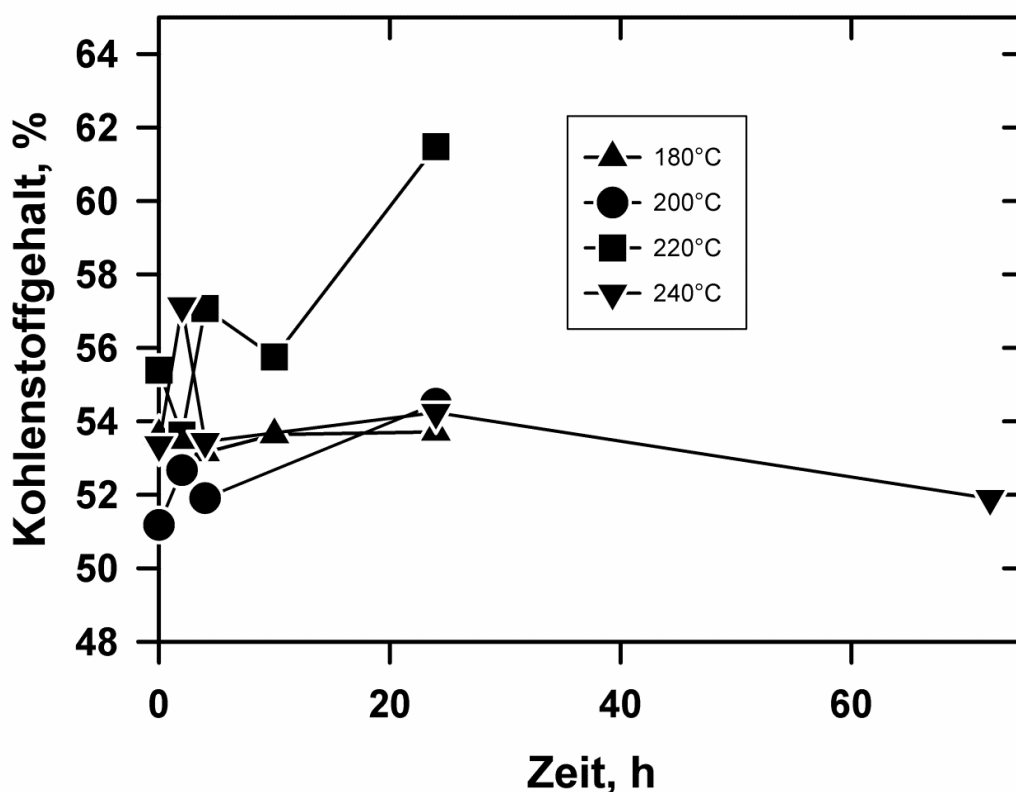


Abbildung 88: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Rübenblatt (keine Zitronensäure)

Zum Beginn der Zeitachse in Abb. 88 hat der Kohlenstoffgehalt des Feststoffes bereits einen höheren Wert als das Ausgangssubstrat (C: 41,49%; H: 5,33%; N: 3,83 %). Die HTC von Rübenblatt erreicht bei 220°C nach 24 h einen maximalen Kohlen-

stoffgehalt von 61,5 % (H: 6,82 %, N: 2,76 %), also deutlich weniger als bei den anderen Substraten. Dementsprechend liegt auch der maximale Brennwert bei nur 26,6 MJ/kg (220°C, 24h). Diese Ergebnisse können mit der Zusammensetzung begründet werden, denn das verwendete Rübenblatt besteht zu ca. 25 % aus Proteinen und zu 25 % aus Asche.

Der zeitliche Verlauf der Feststoffausbeuten ist in Abb. 89 dargestellt.

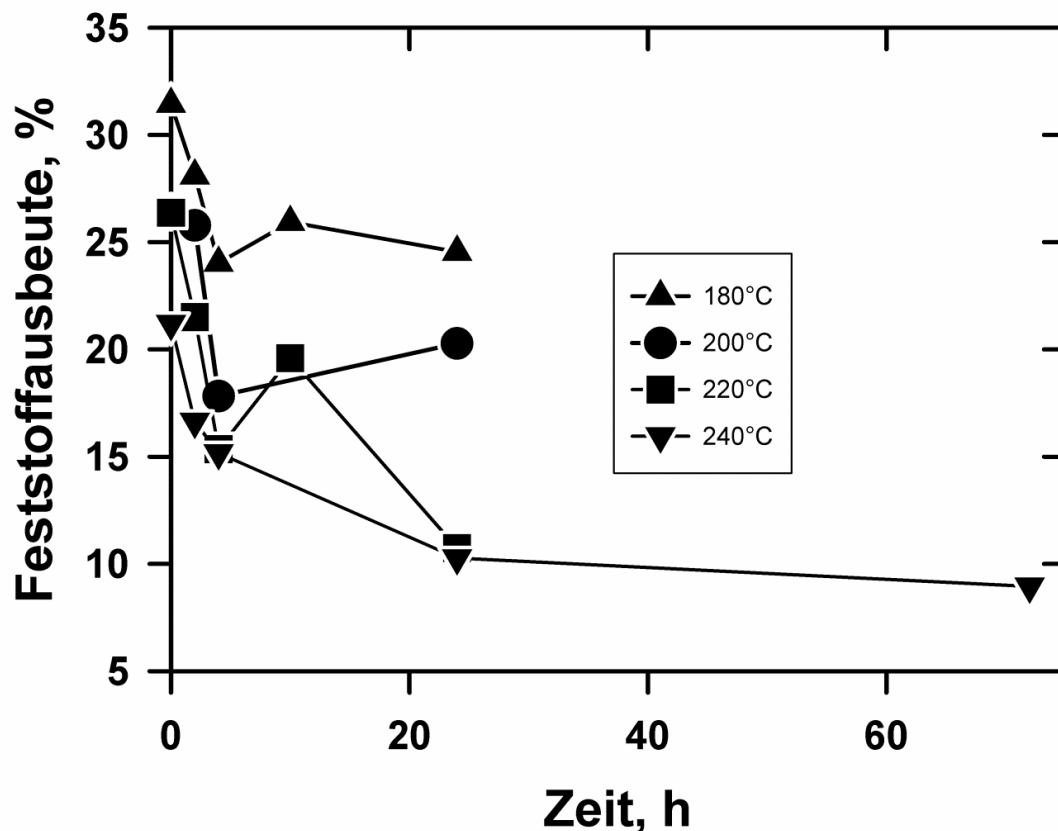


Abbildung 89: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die HTC von Rübenblatt (ohne Zitronensäure)

Die Feststoffausbeuten nehmen mit der Temperatur und der Reaktionszeit ab. Bei 220°C und 24 h Haltezeit produziert man eine Hydrokohle mit einem maximalen Kohlenstoffgehalt und Brennwert, aber die Feststoffausbeute liegt nur bei ca. 10%.

Um der Reduzierung der Feststoffausbeute entgegenzuwirken, wäre es sinnvoll, eine höhere Rübenblatt-Konzentration einzusetzen. Daher wird weiteres Rübenblatt ge-

erntet (2. Ernte) und mit diesem bei 220°C eine weitere Konzentrationsreihe durchgeführt. Die Versuche zeigen, dass eine höhere Substrat-Konzentration zu höheren Feststoffausbeuten führt (Abb. 90).

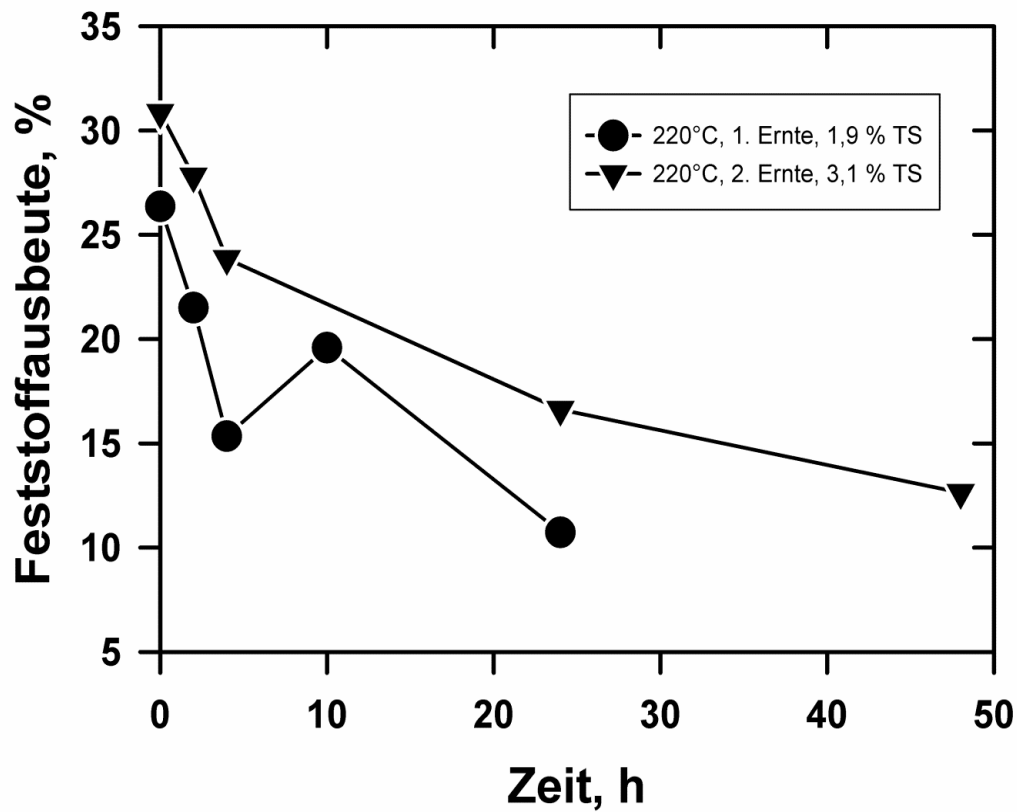


Abbildung 90: Einfluss der Rübenblatt-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; ohne Zitronensäure)

Da für die Messungen bei 3,1 % TS neues Rübenblatt verwendet wird, hat dies natürlich auch Auswirkungen auf den Kohlenstoffgehalt (Abb. 91) sowie auf den Brennwert (Abb. 92). Ob daher ein reiner Konzentrationseffekt vorliegt, kann somit nur schwer beurteilt werden.

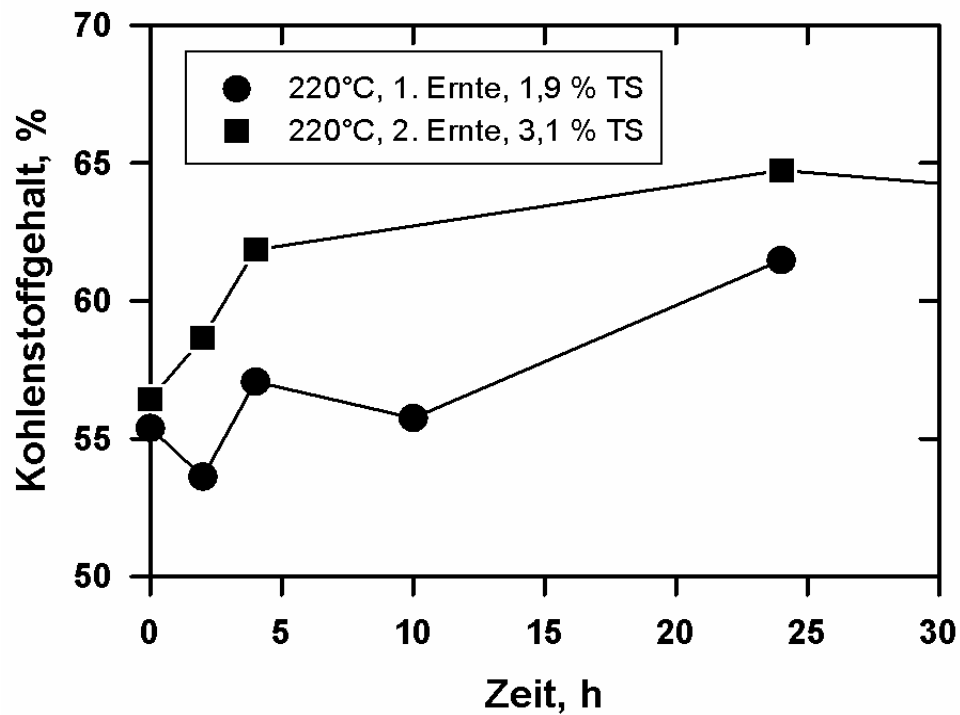


Abbildung 91: Einfluss der Rübenblatt-Konzentration auf die Kohlenstoffgehalte (220°C; ohne Zitronensäure)

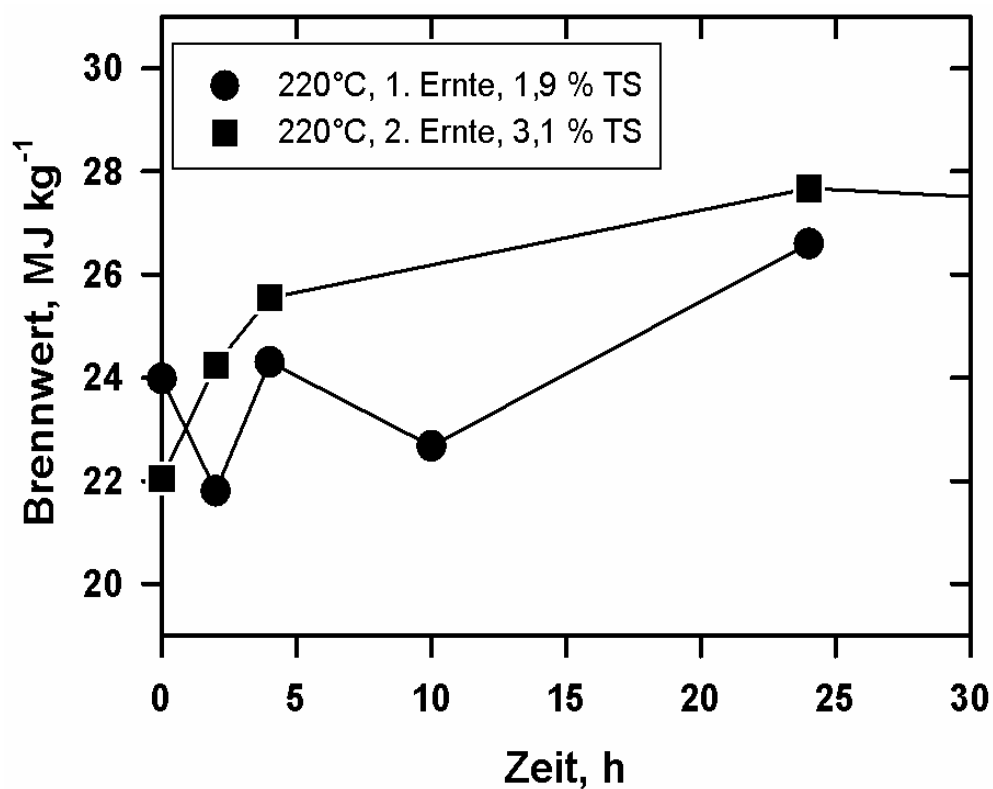


Abbildung 92: Einfluss der Rübenblattkonzentration auf die Brennwerte (220°C; ohne Zitronensäure)

Die reinen Ausgangssubstrate weisen bereits unterschiedliche Kohlenstoffgehalte (1. Ernte: 41,48%; 2. Ernte: 45,4%) und Brennwerte (1. Ernte: 16,33 MJ/kg; 2. Ernte: 18,09 MJ/kg) auf. Daher wird auch ein anderer maximaler Kohlenstoffgehalt erhalten, der bei 220°C und 24h Haltezeit auf einen Wert von 64,74 % (2. Ernte) bestimmt wird (statt 61,5 %, 1. Ernte). Die Differenz kann durch die verschiedenen Kohlenstoffgehalte der Substrate erklärt werden. Bei den Brennwerten ist in Abb. 92 ein analoger Verlauf zu sehen, sodass bei der 2. Ernte und der höheren Substratkonzentration ein maximaler Brennwert von 27,67 MJ/kg (220°C/24h) erreicht wird.

Die experimentellen Rübenblatt-Daten sind im Anhang (Tab. 62) zusammengefasst.

Die Modellierung der Rübenblatt-Daten konnte aufgrund der Uneinheitlichkeit der beiden Ernten nicht abgeschlossen werden.

5.10 Schilf

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Schilf vorgestellt, diskutiert und mit der Fachliteratur verglichen. Im ersten Unterkapitel wird der Einfluss der Substratkonzentration analysiert und es werden die wichtigsten Resultate der Versuchsreihen (Feststoffausbeute, Kohlenstoffgehalt und Brennwert) dargestellt. Abschließend werden die Ergebnisse der kinetischen Analysen vorgestellt.

5.10.1 Einfluss Reaktionstemperatur und Substratkonzentration

Die Hydrothermale Karbonisierung von Schilf wurde im Temperaturbereich von 220-240°C untersucht. Für weitere Untersuchungen stand kein Ausgangssubstrat zur

Verfügung. Der pH-Wert des Ausgangsgemisches (mit Zitronensäure) betrug 3,2. Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffgehalts der Hydrokohle ist in Abb. 93 dargestellt.

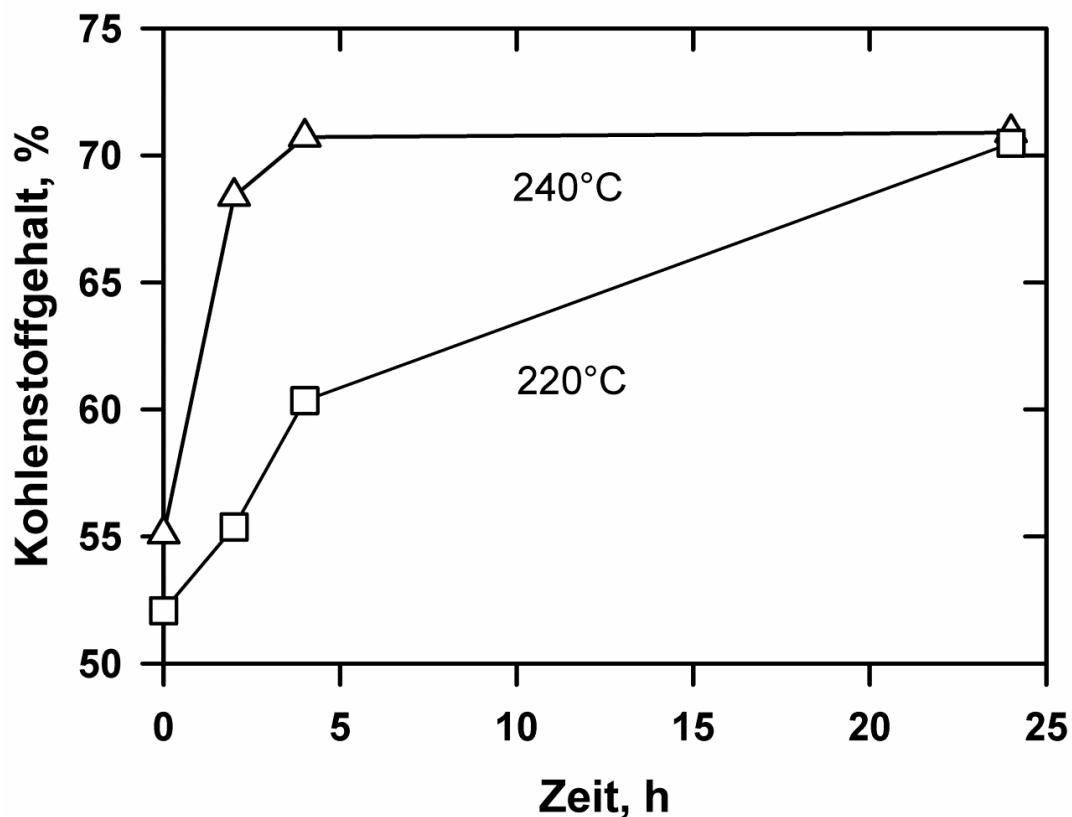


Abbildung 93: Effekt der Temperatur auf die Karbonisierung von Schilf (0,2 g/L Zitronensäure)

Zum Beginn der Zeitachse in Abb. 93, wo die Starttemperatur erreicht wird, hat der Kohlenstoffgehalt des Feststoffes schon einen höheren Wert als das Ausgangssubstrat (C: 47,52 %; H: 6,44 %; N: 0,37%). Entsprechend nimmt der Feststoff-Kohlenstoffgehalt bei $t=0$ mit der Temperatur zu. Die Karbonisierungsgeschwindigkeit nimmt auch mit der Temperatur zu. Nach 24 h bei 240 °C wird ein maximaler Kohlenstoffgehalt von 70,9 % erhalten (H: 4,85 %, N: 0,77 %). Bereits bei 240°C und 4 h Haltezeit ist ein Kohlenstoffgehalt von 70,7 % erreicht und die Karbonisierung des Schilfes ist nahezu abgeschlossen. Der maximale Kohlenstoffgehalt von 72 % wie beim LPM kann beim Schilf nicht ganz erreicht werden, was mit einem höheren Aschegehalt begründet werden kann.

Der gemessene Brennwert der Hydrokohlen wird hauptsächlich durch deren Kohlenstoffgehalt bestimmt. Daher ähnelt der zeitliche Verlauf der Brennwerte in Abbildung 94 sehr stark der Abbildung 93.

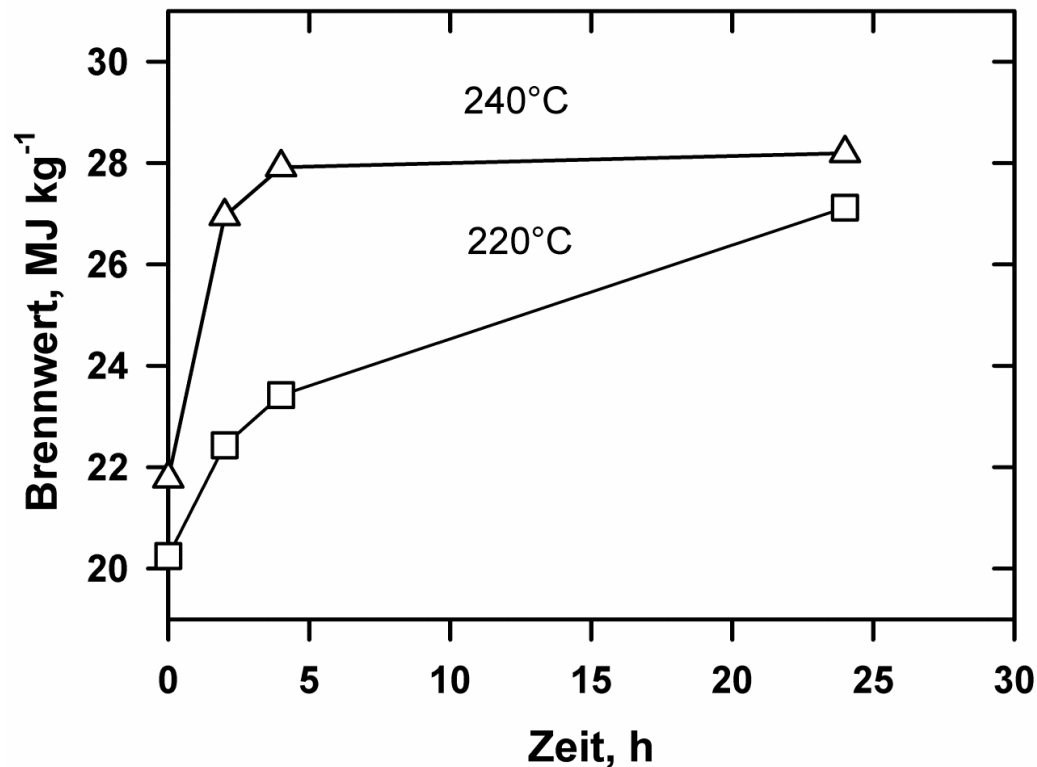


Abbildung 94: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Brennwerte für die HTC von Schilf (0,2 g/L Zitronensäure)

Bei $t=0$ hat der Brennwert des Feststoffes einen höheren Wert als das Ausgangssubstrat (17,66 MJ/kg). Entsprechend nimmt der Brennwert auch bei $t=0$ mit der Temperatur zu. Der Brennwert der Hydrokohlen steigt mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur. Während der maximal erreichbare Kohlenstoffgehalt bei 70,9 % liegt, wird ein maximaler Brennwert bei den Schilf-Versuchen von 28,2 MJ/kg erreicht (Abb. 94). Der bei den LPM-Versuchen erhaltene Brennwert von 29 MJ/kg kann nicht ganz erreicht werden. Die Abb. 94 zeigt zudem, dass das Schilf bei 220 °C und 4 h Reaktionszeit noch nicht ausreichend karbonisiert ist. Bei 220°C wird eine zu lange Reaktionszeit benötigt, um eine qualitativ hochwertige Hydrokohle aus Schilf herzustellen. Dagegen scheint 240°C eine geeignete Temperatur für die Karbonisierung von Schilf zu sein.

Die Feststoffausbeute nimmt mit zunehmender Temperatur und Reaktionszeit bis auf 35 % ab (Abb. 95).

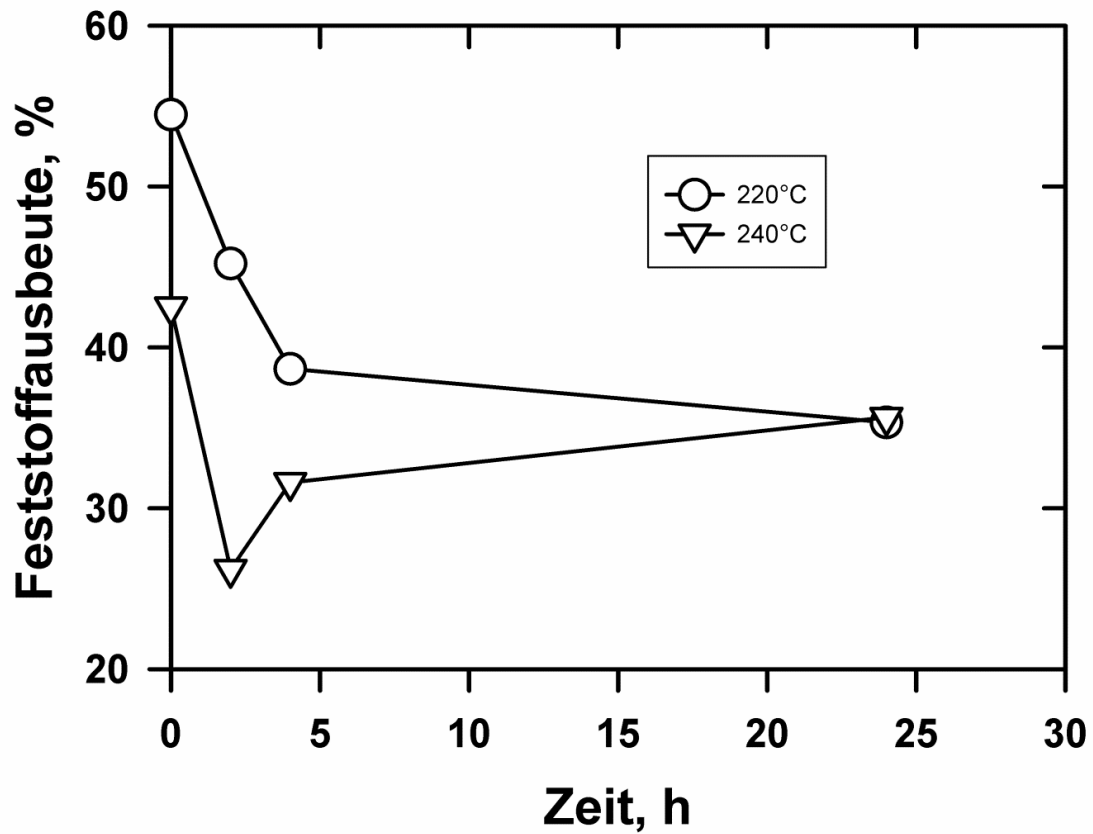


Abbildung 95: Effekt der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Feststoffausbeute für die HTC von Schilf (0,2 g/L Zitronensäure)

Die Schilf-Versuche mit höherer Substratkonzentration zeigen, dass eine höhere Schilf-Konzentration zu steigenden Feststoffausbeuten führt (Abb. 96). Die Kohlenstoffgehalte und Brennwerte der Hydrokohlen werden davon auch bei Schilf nicht beeinflusst.

Die experimentell erhaltenen Schilf-Daten sind tabellarisch im Anhang (Tab. 63) zusammengefasst.

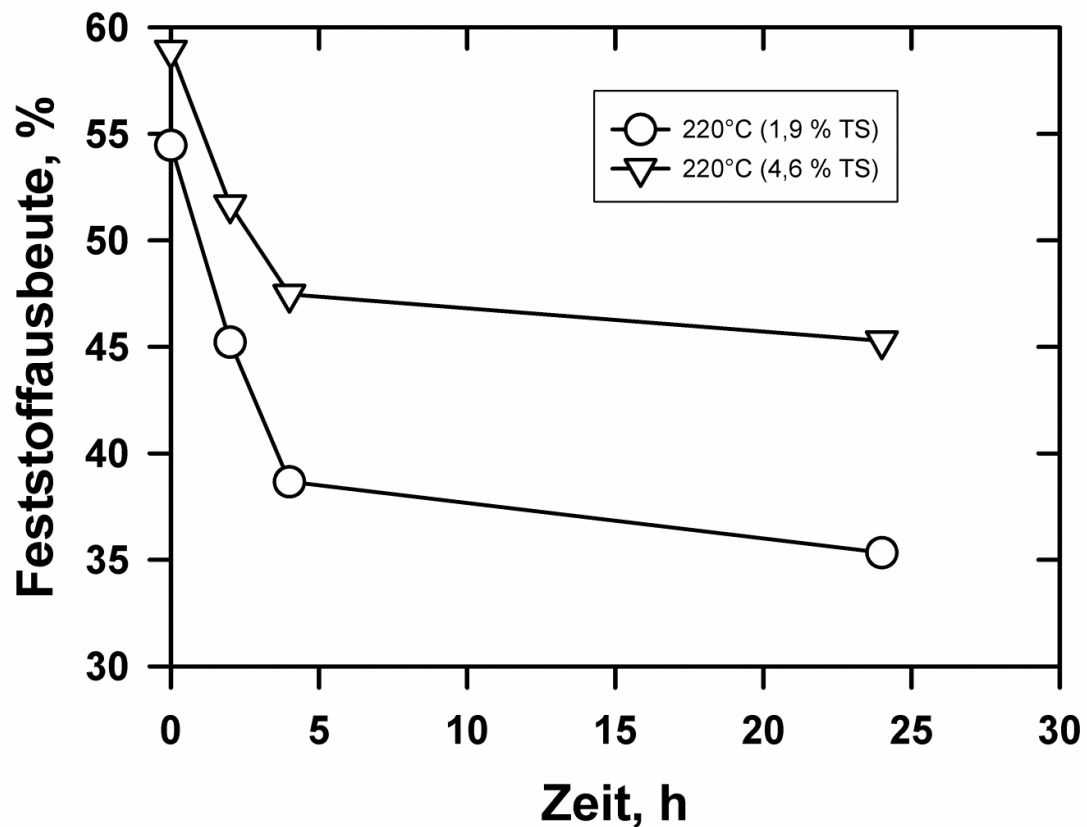


Abbildung 96: Einfluss der Schilf-Konzentration auf die Feststoffausbeute (220°C; 0,2 g/L Zitronensäure)

5.10.2 Modellierung der HTC von Schilf

5.10.2.1 Modellanpassung

Die experimentell erhaltenen Daten für die Schilf-Versuche werden mit dem beschriebenen Modell aus Abschnitt 5.7.2 kinetisch ausgewertet. Die erhaltenen kinetischen Parameter für die HTC von Schilf sind in Tabelle 43 zusammengefasst. Dabei wurde C als Hydrokohle aus Schilf mit einem maximalen Kohlenstoffgehalt von 70,9 % definiert.

Tabelle 43: Optimierte Werte der Modell-Parameter für Schilf ($R^2=0,966$, $n = 1,53$)

Parameter [Einheit]	Wert
$k_{1,0} [h^{-1}]$	$1,67 \times 10^{10}$
$k_{2,0} [L^{0,53} g^{-0,53} h^{-1}]$	$8,82 \times 10^3$
$k_{3,0} [h^{-1}]$	$3,25 \times 10^3$
$E_{A,1} [kJ mol^{-1}]$	102,6
$E_{A,2} [kJ mol^{-1}]$	45,6
$E_{A,3} [kJ mol^{-1}]$	40,1

Dabei wird für die Modellierung die Reaktionsordnung von 1,53 aus der LPM-Modellierung unverändert gelassen. Wie erwartet ist die Aktivierungsenergie für die Biomasse-Hydrolyse (102,6 kJ/mol) von A zu B größer als die Aktivierungsenergien der Folgereaktionen von B zu C (45,6 kJ/mol) bzw. B zu D (40,1 kJ/mol). Weiterhin wird an Tabelle 43 deutlich, dass die Aktivierungsenergien für die Folgereaktionen ausgehend von B ähnliche Werte aufweisen. Daher scheint die Selektivität kaum von der Temperatur abzuhängen.

Des Weiteren wurde auch die Reaktionsordnung n während der Modellierung mit optimiert. Die durch die Variation von n erhaltenen kinetischen Konstanten sind in Tabelle 44 dargestellt.

Tabelle 44: Optimierte Werte der Modell-Parameter; $R^2=0,966$; Schilf

Parameter [Einheit]	Wert
$k_{1,0} [h^{-1}]$	$2,64 \times 10^{10}$
$k_{2,0} [L^{0,50} g^{-0,50} h^{-1}]$	$6,27 \times 10^3$
$k_{3,0} [h^{-1}]$	$2,47 \times 10^3$
$E_{A,1} [kJ mol^{-1}]$	104,4
$E_{A,2} [kJ mol^{-1}]$	44,7
$E_{A,3} [kJ mol^{-1}]$	39,0
$n [-]$	1,50

Die beste Anpassung für Schilf erfolgt für eine Reaktionsordnung von $n = 1,50$ für die Bildung der Hydrokohle. Die Aktivierungsenergie $E_{A,1}$ für die Reaktion von Schilf (A) zu den gelösten Zwischenprodukten (B) liegt bei 104,4 kJ/mol und ist damit etwas höher als vor der Variation von n . Die Aktivierungsenergien $E_{A,2}$ und $E_{A,3}$ liegen bei 44,7 und 39,0 kJ/mol und sind damit im Vergleich zur vorherigen Anpassung etwas geringer. Grundsätzlich liegen die Werte aber sehr nah beieinander, sodass nur geringe Unterschiede für die graphische Darstellung zu erwarten sind. Daher werden nur die für $n=1,50$ berechneten zeitlichen Verläufe der Substrat- (c_A) und Hydrokohle- (c_c) Konzentrationen verglichen mit den experimentellen Werten für 220°C und 240°C in den Abbildungen 97 bis 98 dargestellt.

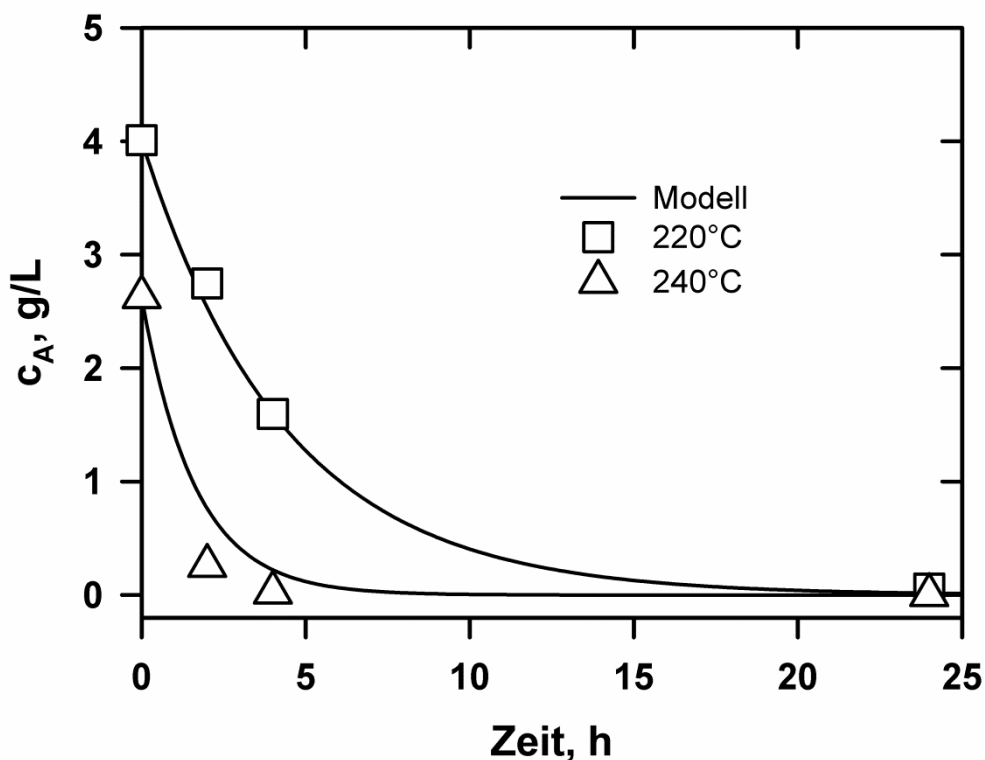


Abbildung 97: Einfluss der Temperatur auf die Schilf-Hydrolyse ($n=1,50$; 0,2 g/L Zitronensäure)

Die Beschreibung der Hydrolyse-Reaktion ist sehr gut (Abb. 97). Die Schilf-Hydrolyse verläuft bei 240°C schneller und nach 4h Haltezeit liegt kaum noch A vor.

Auch die Hydrokohle-Bildung ($B \rightarrow C$) wird für beide Temperaturen gut beschrieben (Abb. 98).

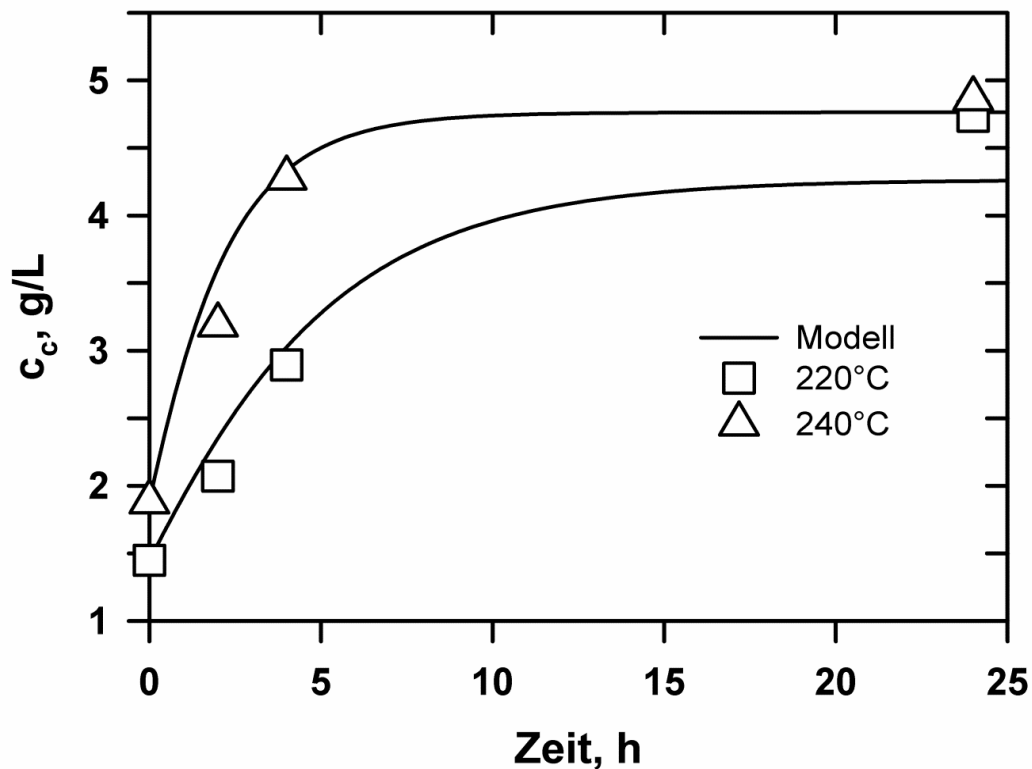


Abbildung 98: Einfluss der Temperatur auf die Hydrokohle-Bildung aus Schilf (0,2 g/L Zitronensäure)

Bei der 220°C Messreihe weicht der 24 h Messpunkt vom Modell ab; für eine Wiederholungsmessung reichte die vorhandene Schilfmenge leider nicht aus.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Substratkonzentration werden bei 220°C durchgeführt. In den Abb. 99 und 100 ist der Konzentrationseffekt auf die Schilf-Hydrolyse (Abb. 99) und Hydrokohle-Bildung (Abb. 100) dargestellt.

Die Schilf-Hydrolyse wird durch die Substratkonzentration nicht beeinflusst (Abb. 99). Der zeitliche Verlauf der Konzentration von A bezogen auf die Gesamtkohlenstoffkonzentration im System wird durch das Modell sehr gut beschrieben.

Die Bildung der Hydrokohle (Abb. 100) wird stark beeinflusst durch die Schilf-Konzentration.

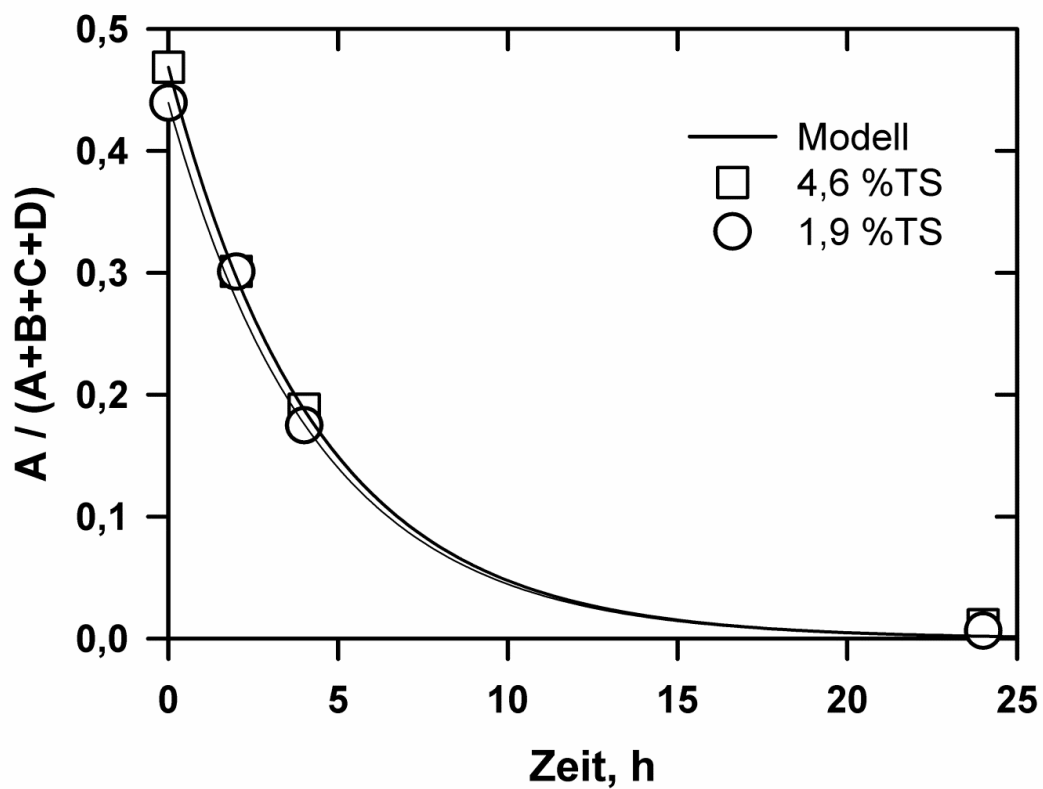


Abbildung 99: Schilf-Konzentrationseffekt (Hydrolyse bei 220°C)

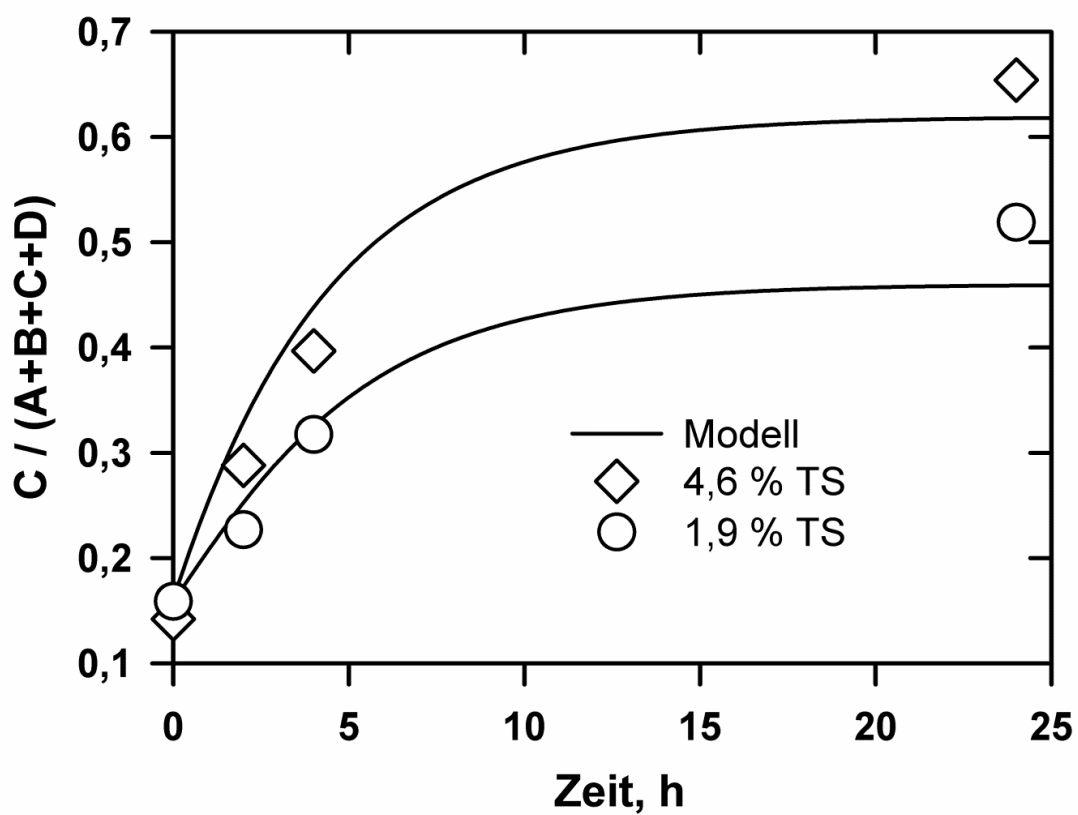


Abbildung 100: Schilf-Konzentrationseffekt (Hydrokohle-Bildung bei 220°C)

Im betrachteten Konzentrationsbereich (1,9-4,6 % Trockensubstanz) variiert die Feststoffausbeute von ca. 46 bis 62 %. Der zeitliche Verlauf der Hydrokohle-Bildung wird durch das Modell gut beschrieben, nur der Messpunkt bei 24 h in der 1,9 % TS-Reihe weicht wie bereits angeführt stärker ab.

Das Modell beschreibt auch den zeitlichen Verlauf der nicht gemessenen Konzentrationen B und D. Deren berechnete zeitliche Verläufe sind in Abb. 101 dargestellt.

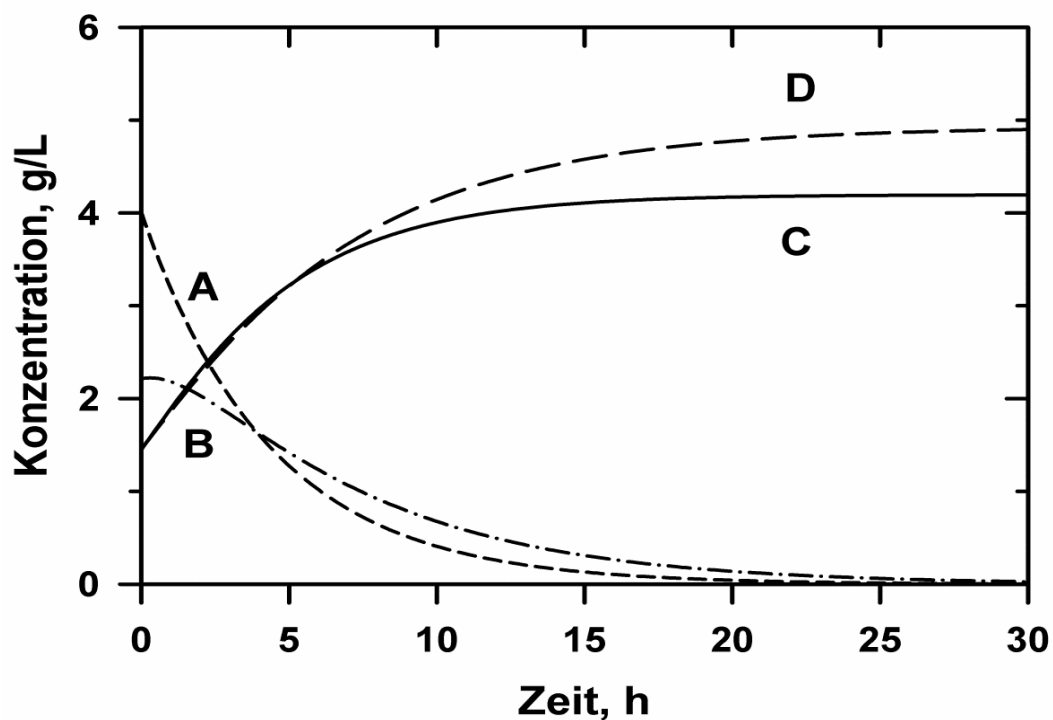


Abbildung 101: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (220°C; 1,9 % TS Schilf)

Die Konzentration der Intermediate (B) durchläuft zwischen 0-1 h Haltezeit ein Maximum. Die vom Modell berechnete Konzentration für die Nebenprodukte (D) ist größer als die Konzentration an Hydrokohle C. Dagegen zeigt der Verlauf der Konzentrationen bei 240 °C ein anderes Bild (Abb. 102).

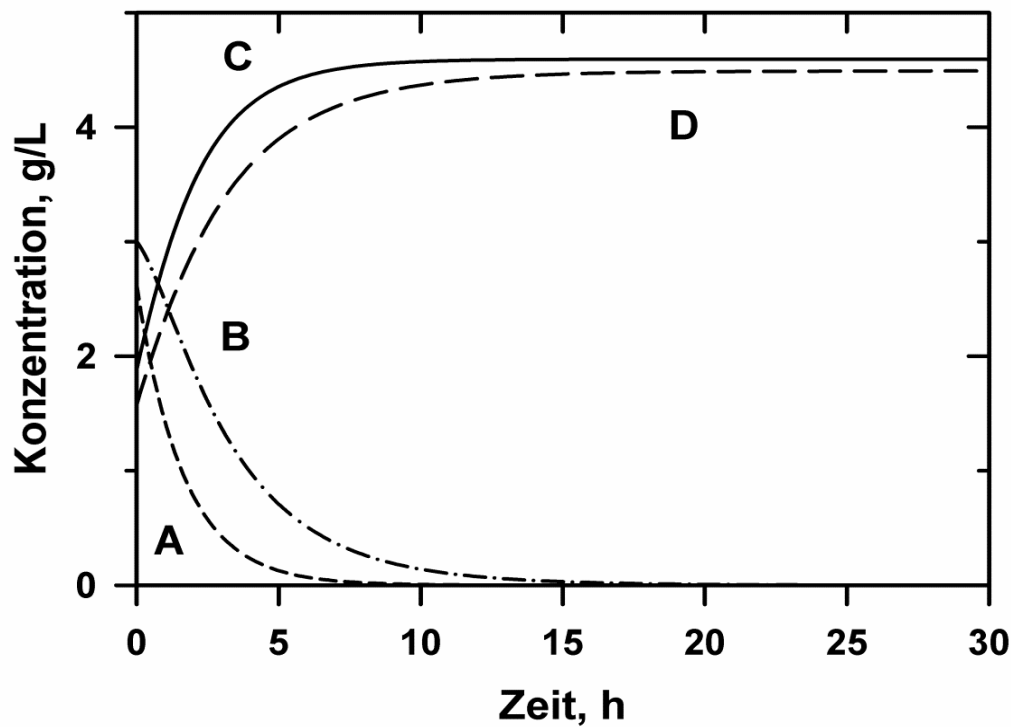


Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf der Komponenten A, B, C und D im Modell (240°C; 1,9 % TS Schilf)

Die Konzentration an C ist höher als die Konzentration der Nebenprodukte D ($E_{A,2} > E_{A,3}$). Deshalb wäre wohlmöglich für die Karbonisierung von Schilf eine Temperatur von 240°C besser.

Die berechneten Werte für die kinetische Modellierung der Schilf-Daten sind im Anhang dieser Arbeit (Tab. 64) zusammengefasst.

5.11 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die ermittelten kinetischen Parameter ($k_{x,0}$, $E_{A,x}$, n_x) aus den Modellierungen wurden anschließend für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_x der drei Reaktionen verwendet. Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Hydrolyse ($A \rightarrow B$) ist in Abb. 103 dargestellt. Die Kinetik der Hydrolyse ist substratspezifisch. Der Verlauf von k_1 ist für LPM und Schilf sehr ähnlich. Bei Laub bleibt die Geschwin-

digkeitskonstante im betrachteten Temperaturbereich gering. Bei Cellulose nimmt k_1 ab Temperaturen von ca. 210 °C schnell zu, was mit dem Auflösen der mikrokristallinen Struktur erklärbar ist.

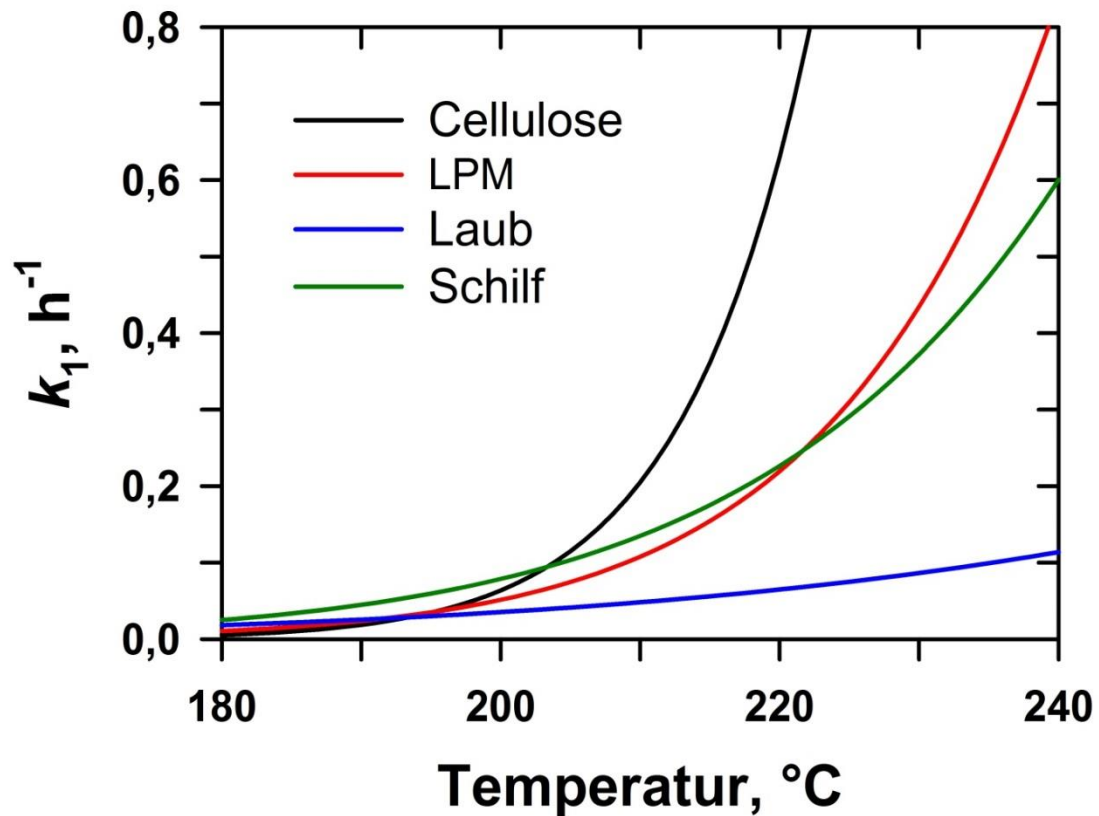


Abbildung 103: Vergleich k_1 für LPM, Schilf, Laub und Cellulose

Die Kinetik der Polymerisation von B zu D (k_2) wurde für die Substrate Schilf, Laub und LPM bei $n=1,53$ verglichen (Abb. 104). Die Geschwindigkeitskonstante k_2 zeigt für alle 3 Substrate einen ähnlichen Verlauf.

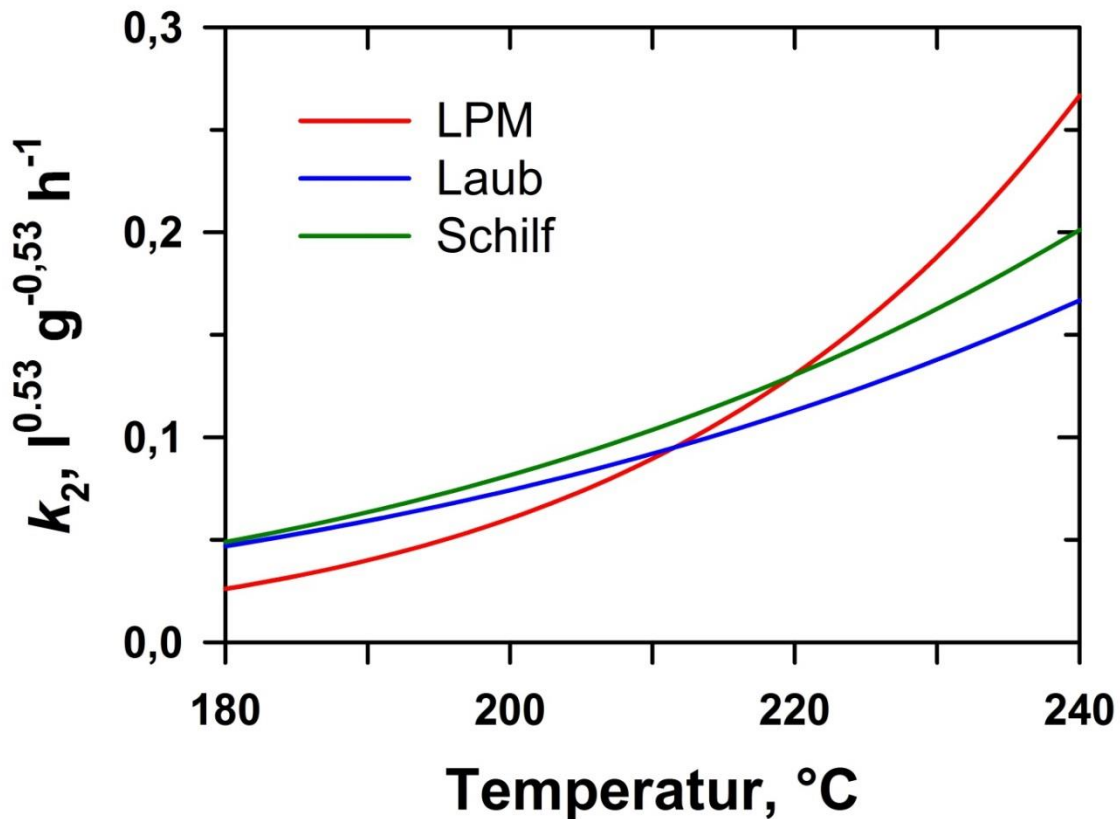


Abbildung 104: Vergleich k_2 für LPM, Laub und Schilf ($n=1,53$)

Der Vergleich der Nebenreaktion ($B \rightarrow D$) wurde für die Substrate LPM, Schilf, Laub und Cellulose ausgeführt (Abb. 105). Der Verlauf von k_3 ist für Laub, Schilf und LPM bis zu einer Temperatur von 210°C ähnlich. Ab 210°C nimmt k_3 für LPM stärker zu. Eine ähnliche Tendenz ist auch für die Cellulose zu beobachten, die Werte sind bei niedrigen Temperaturen aber deutlich kleiner.

Damit ist die Hydrolysegeschwindigkeit erwartungsgemäß von der Struktur der jeweiligen Biomasse abhängig. Die Geschwindigkeiten der Folgereaktionen sind ähnlich, da die durch Hydrolyse freigesetzten Substanzen die gleichen sind.

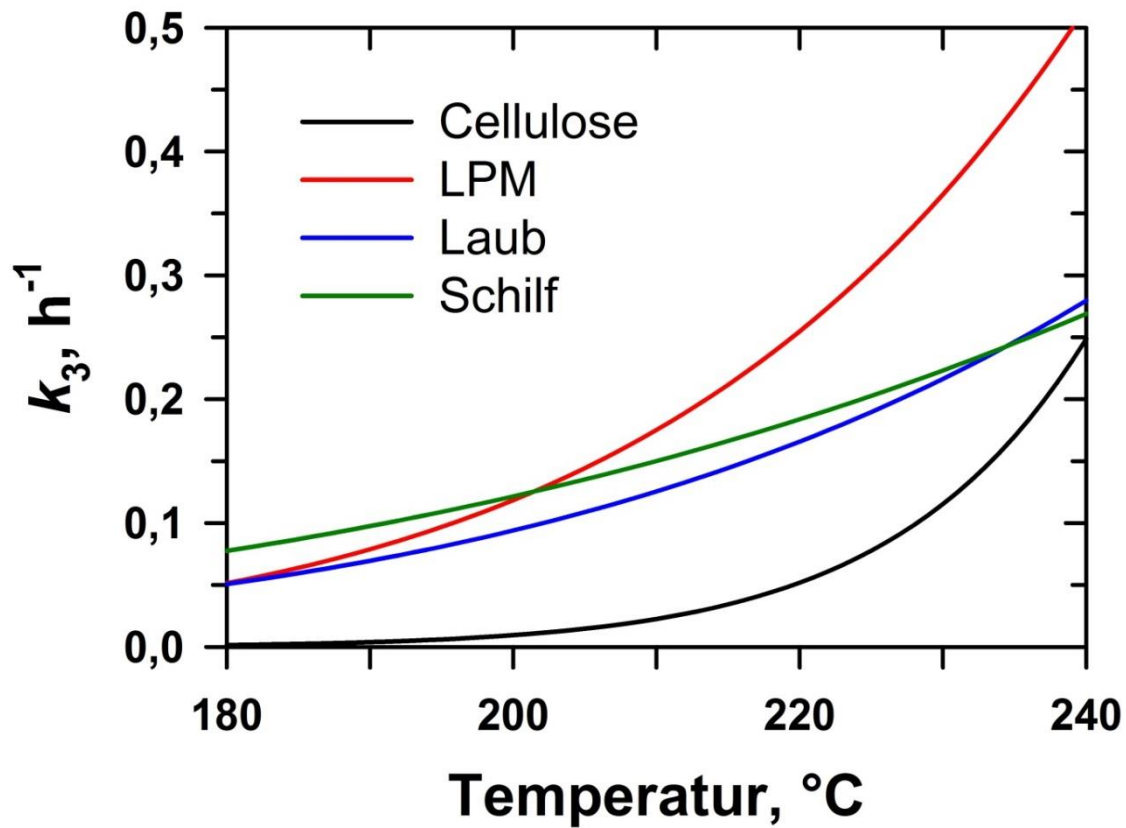


Abbildung 105: Vergleich von k_3 für Cellulose, Schilf, LPM und Laub

5.12 Sensitivitätsanalyse der Modellparameter für die HTC von LPM

In Abb. 106 ist der Effekt der Variation der Modellparameter auf den relativen Fehler bei der Modellierung der HTC von LPM dargestellt.

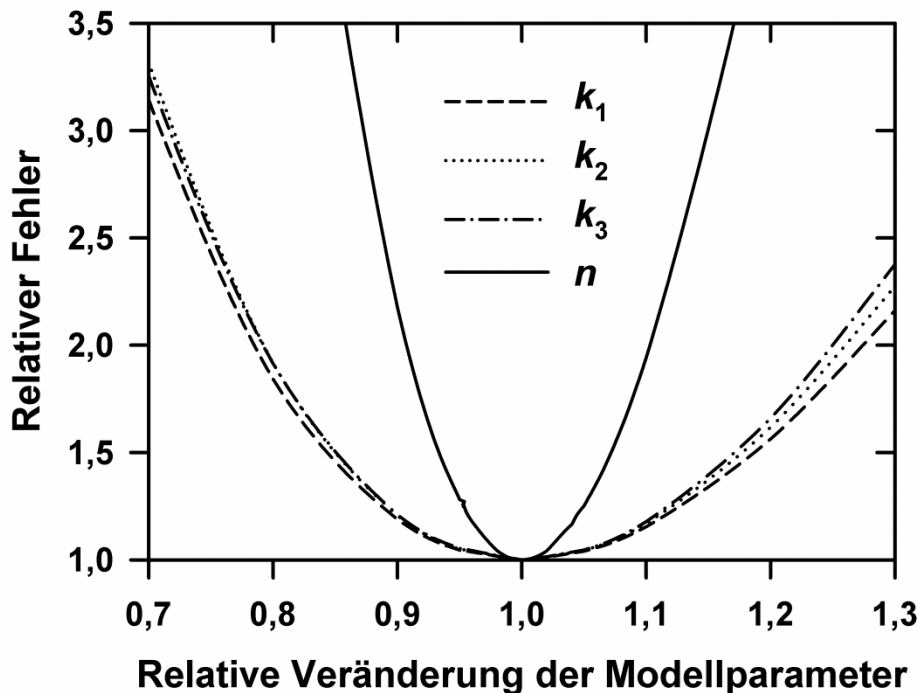


Abbildung 106: Sensitivitätsanalyse der Modellparameter für die HTC von LPM

Für die kinetischen Konstanten sind die Verläufe sehr ähnlich. Die Reaktionsordnung wird sehr gut definiert.

5.13 Zusammensetzung der Hydrokohlen

Durch die Hydrothermale Karbonisierung nimmt der Kohlenstoffgehalt im Feststoff zu, wodurch das H/C- und O/C-Verhältnis sinkt. Im van Krevelen Diagramm sind diese Verhältnisse gegeneinander aufgetragen, wobei bei diesem vereinfachten Reaktionsmodell die organischen Substanzen in der Flüssigphase unberücksichtigt bleiben. Die Verhältnisse der Hauptelemente werden wie folgt berechnet:

Formel 18: Berechnung der atomaren Verhältnisse

$$\text{Atomverhältnis } \frac{X}{Y} = \frac{\text{Gehalt } X [\%]}{\text{Gehalt } Y [\%]} \cdot \frac{m_a(Y)}{m_a(X)}$$

X und Y stehen jeweils für ein Element und m_a repräsentiert die jeweilige Atommasse.

Die H/C-Verhältnisse sowie O/C-Verhältnisse werden für LPM, Laub, Rübenblatt und Schilf berechnet (Tab. 65-69). Die Verläufe der O/C-Verhältnisse und H/C-Verhältnisse gegen die Reaktionszeit sind für 220°C in Abb. 107-108 und für 240°C in Abb. 109-110 dargestellt. Die erhaltenen O/C-Verhältnisse stimmen sehr gut mit der Literatur überein. Die Daten von Stemann (2013) zeigen, dass bei zunehmender Reaktionstemperatur das O/C-Verhältnis bis auf 0,2 abnimmt. Die Abbildungen 107 und 108 zeigen einen sehr ähnlichen Trend, wobei die Abnahme des O/C-Verhältnisses bei 240°C schneller erfolgt verglichen mit 220°C. Das O/C-Verhältnis nimmt aufgrund von Dehydratisierungs-Reaktionen ab (Funke & Ziegler, 2010). Im Vergleich zur unbehandelten Biomasse ist auch eine deutliche Abnahme zu verzeichnen. Das geringe O/C-Verhältnis beim Rübenblatt lässt sich mit dem sehr hohen Aschegehalt der Proben begründen.

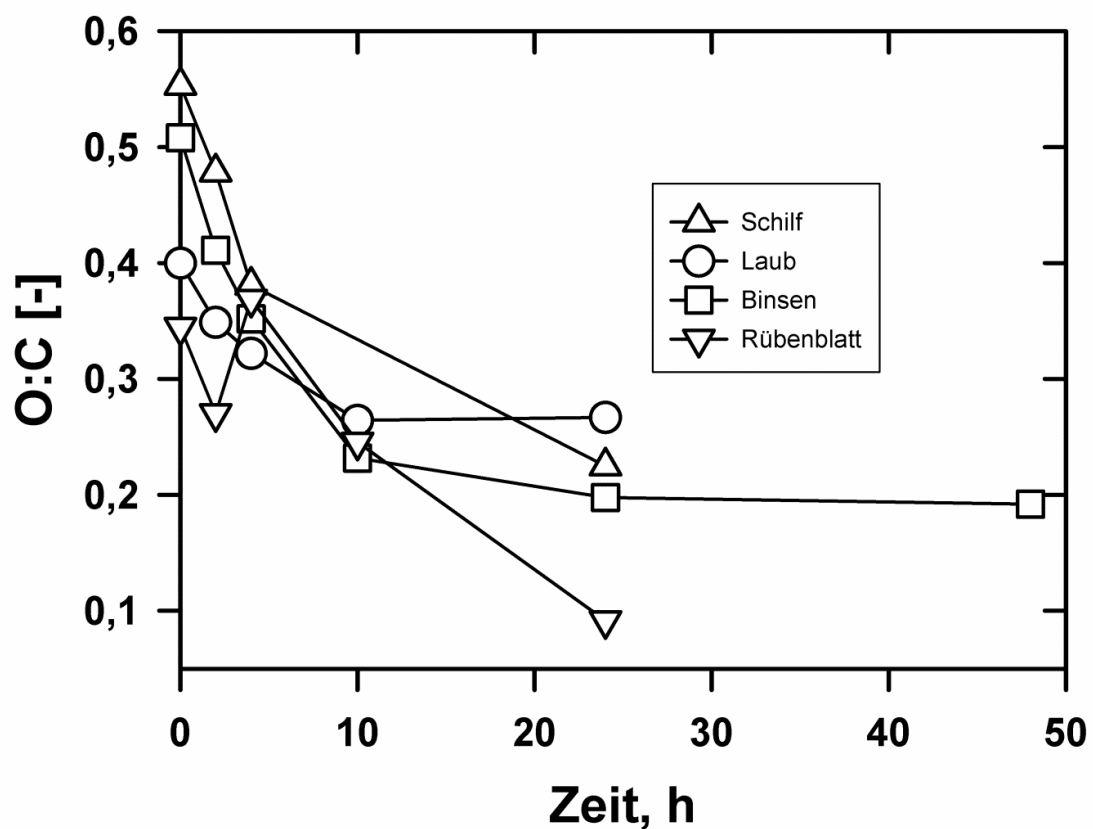


Abbildung 107: O/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 % TS bei 220°C

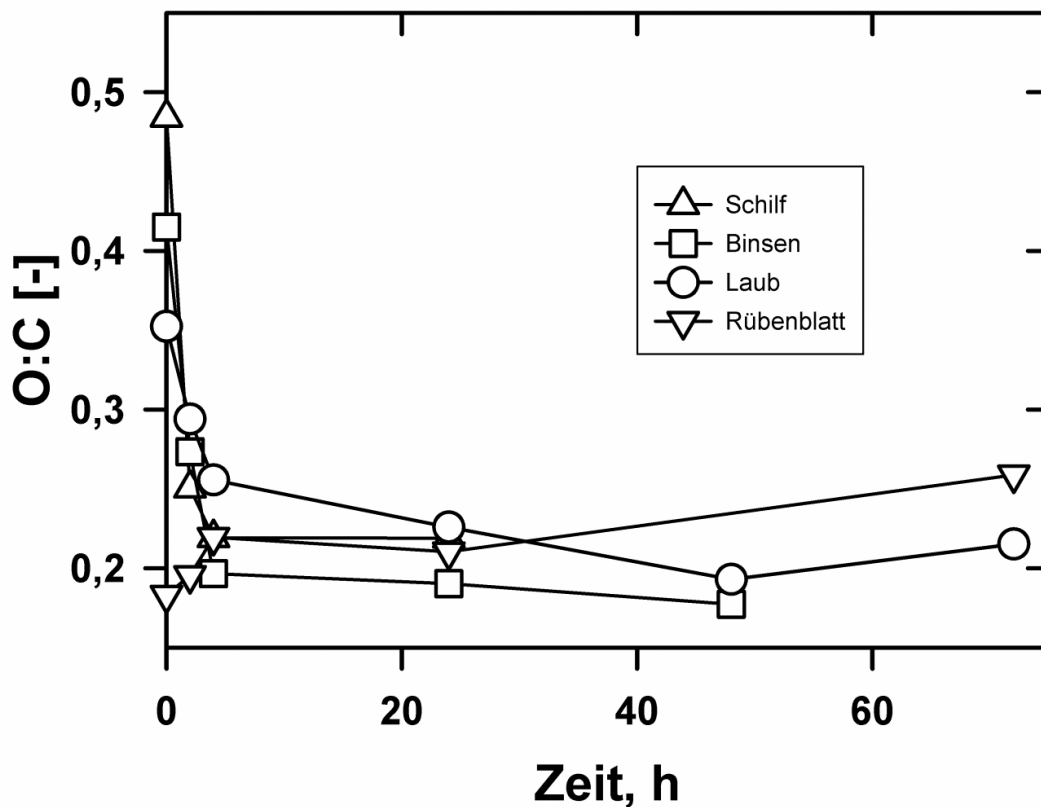


Abbildung 108: O/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 % TS bei 240°C

Die erhaltenen H/C-Verhältnisse in Abb. 109 und 110 stimmen sehr gut mit der Literatur überein. Funke und Ziegler (2010) beschreiben in ihrer Veröffentlichung, dass das H/C-Verhältnis bis auf ca. 0,8 abnimmt. Der Wasserstoffgehalt soll aufgrund von Dehydratisierungs-Reaktionen über die Reaktionsdauer abnehmen und somit nimmt auch das H/C-Verhältnis ab, wobei die Abnahme des H/C-Verhältnisses bei 240°C schneller erfolgt verglichen mit 220°C (Abb. 109 und 110). Bei den Rübenblattproben sinkt das H/C-Verhältnis nur in geringem Maße verglichen mit den anderen Hydrokohlen.

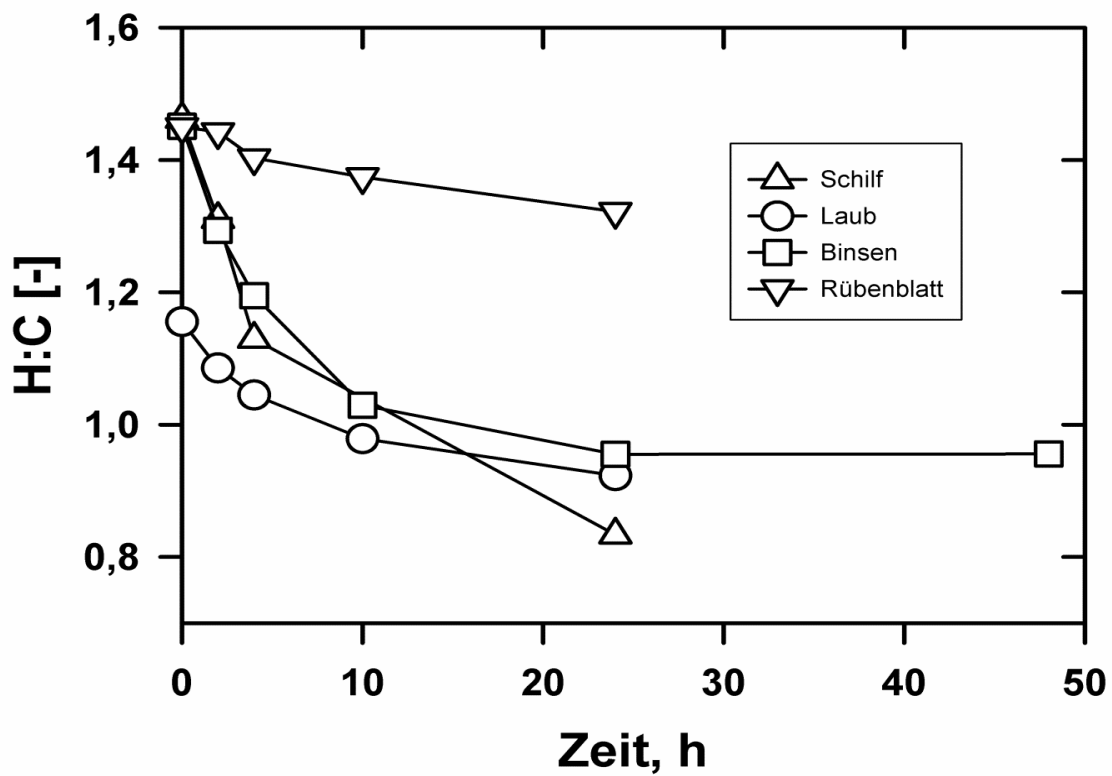


Abbildung 109: H/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 %TS bei 220°C

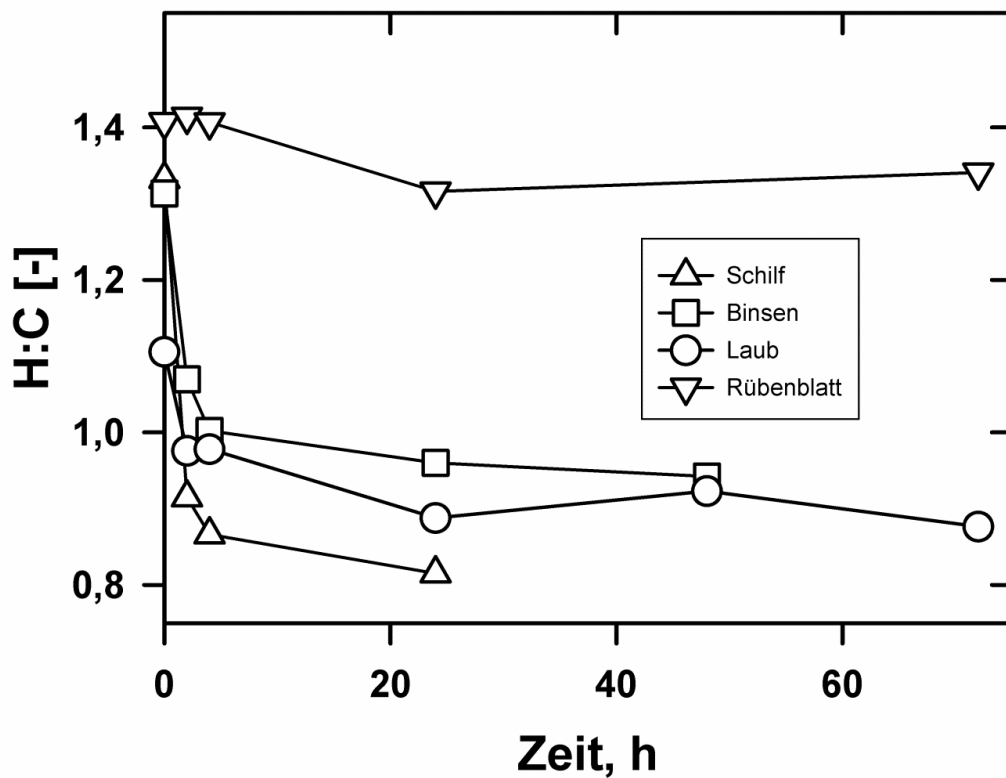


Abbildung 110: H/C-Verhältnis der Hydrokohlen (Laub, LPM, Rübenblatt und Schilf) für 1,9 % TS bei 240°C

Wenn man das H/C-Verhältnis gegen das O/C-Verhältnis aufträgt, dann erhält man das van Krevelen Diagramm (Abb. 111). Für die bei der HTC vorkommenden Dehydratisierungsreaktionen und Decarboxylierungsreaktionen sind die entsprechenden Geraden eingezeichnet, wobei bei der HTC die Dehydratisierung überwiegt (Stemann, 2013). Bei Rübenblatt zeigt sich ein unregelmäßiger Verlauf im van Krevelen Diagramm. In Abb. 111 sind neben den Hydrokohlen auch Referenzdaten für Flamm-, Hartbraun- und Weichbraunkohle (Bearns et al., 2006) eingetragen. Die Grafik verdeutlicht sehr schön, dass die Ausgangsbiomassen infolge der Karbonisierung H/C- und O/C-Verhältnisse wie z.B. die von Braunkohle erreichen. Zudem liegen die Geraden für Laub und Schilf sehr nah beieinander (Abb. 111). Die berechneten atomaren Verhältnisse für die Kohlezusammensetzung sind im Anhang tabellarisch (Tab. 65-69) zusammengefasst.

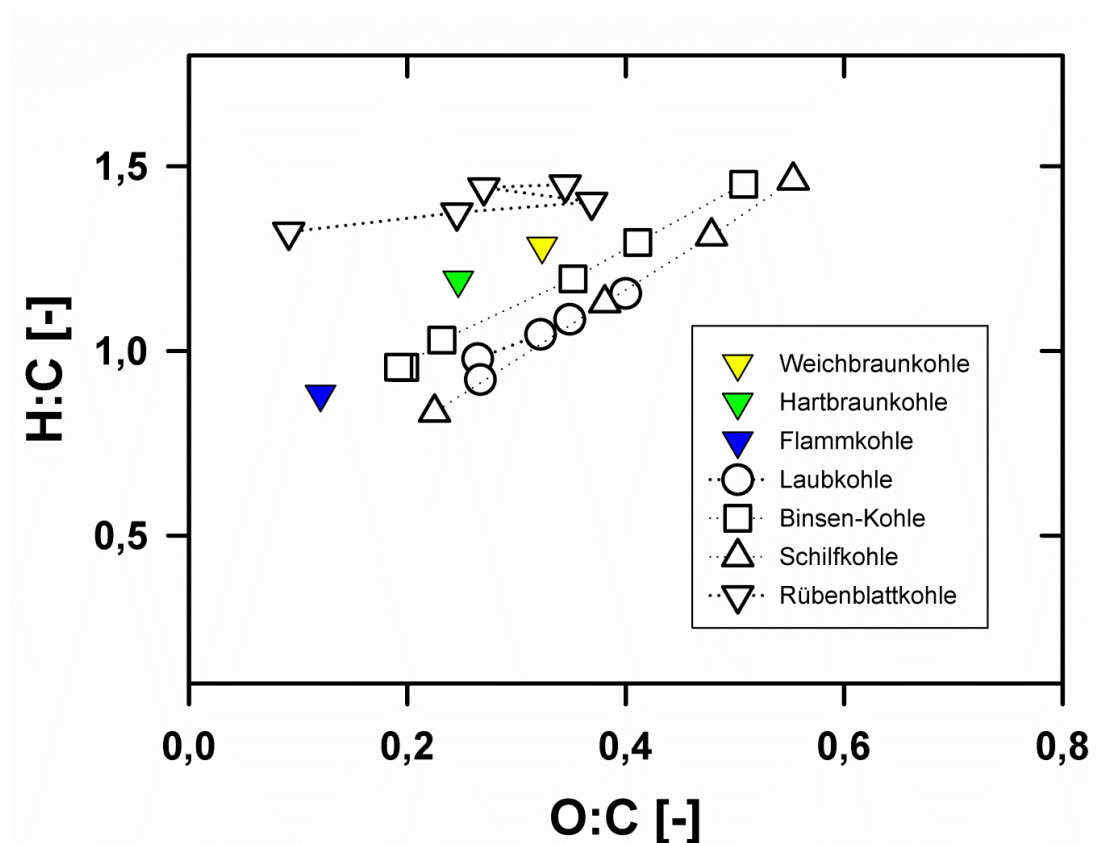


Abbildung 111: Van Krevelen Diagramm mit Ergebnissen der HTC von Binsen, Laub, Rübenblatt und Schilf bei 220°C

5.14 Zusammenhang Brennwert und Kohlenstoffgehalt

Die Abbildung 112 zeigt einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt und dem Brennwert. Die ausgewerteten Hydrokohlen können hinsichtlich Kohlenstoffgehalt und Brennwert durchaus als braunkohleartig bezeichnet werden. Mit den Analysen der Elementgehalte und des Brennwertes lassen sich die Brennstoffeigenschaften der synthetisierten Hydrokohlen im Vergleich zu einer Braunkohle-referenz beurteilen, die einen Kohlenstoffgehalt von ca. 60 % und einen Brennwert von 22,5 MJ/Kg hat (Ramke et al., 2010). Die Abb. 112 zeigt eine Zunahme der Energieverdichtung infolge der Karbonisierung ausgehend von den Biomassesubstraten hin zu den Hydrokohlen. Die intensivste Energieverdichtung erfolgt bei den Binsen, gefolgt von Schilf, Laub und Rübenblatt. Die erhaltenen Hydrokohlen weisen Kohlenstoffgehalte sowie Brennwerte zwischen Braunkohle und Steinkohle [32 MJ/kg: (Glasner et al., 2011)] auf.

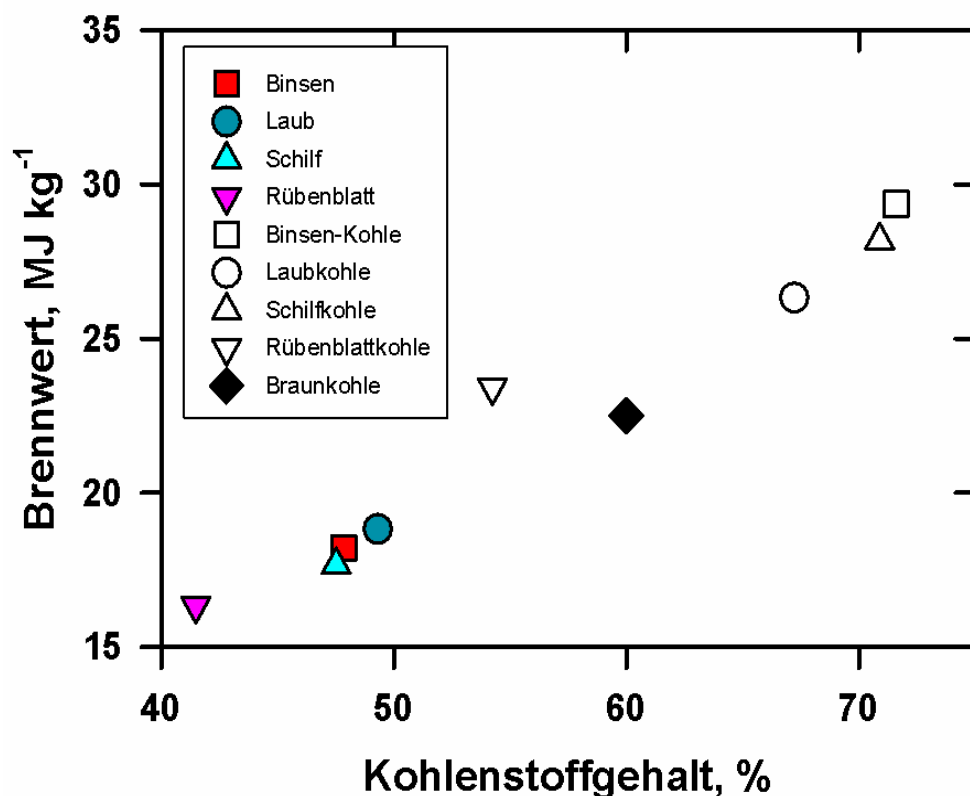


Abbildung 112: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm (Substrate u. Hydrokohlen bei 240°C/24h)

Die Energieverdichtung ist aber auch stark von der angewendeten Reaktionstemperatur abhängig. Die Abbildung 113 zeigt diesen Effekt für eine Haltezeit von 4 h.

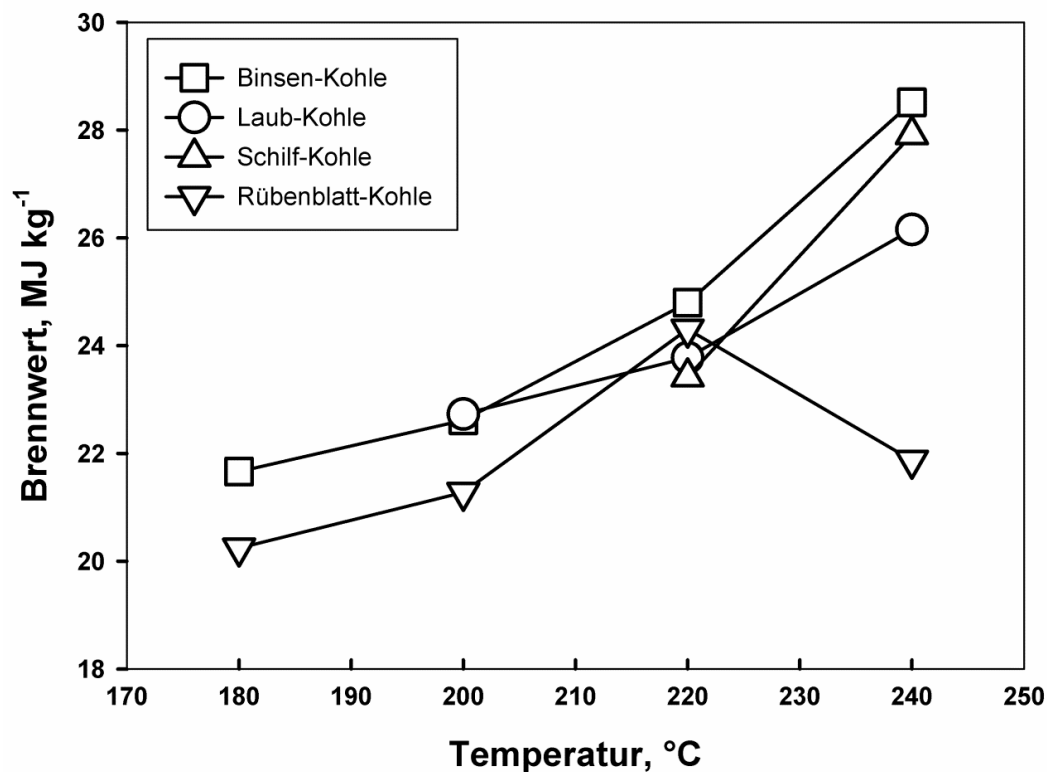


Abbildung 113: Energieverdichtung der Hydrokohlen bei 4 h Haltezeit

Auch die erhaltenen Feststoffausbeuten sind stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Die Abb. 114 zeigt dies für eine Haltezeit von 4 h. Man erkennt an Abb. 113, dass Schilf und Binsen bei der Energieverdichtung bei 4 h Haltezeit einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen. Es werden Brennwerte größer 28 MJ/kg erreicht. Bei Laub wird infolge des höheren Lignin-Gehaltes und der niedrigeren Cellulose- und Hemicellulose-Gehalte eine nicht so intensive Energieverdichtung beobachtet, sodass ein maximaler Brennwert von ca. 26 MJ/kg bei 240 °C und 4 h erhalten wird. Beim Rübenblatt scheint der hohe Gehalt an Asche und Proteinen die Karbonisierung und damit die Energieverdichtung zu beeinflussen bzw. zu stören.

Auch der Verlauf der Feststoffausbeuten (Abb. 114) ist für Binsen und Schilf sehr ähnlich, was an deren sehr ähnlichen Zusammensetzung (insbesondere Cellulose- und Hemicellulose-Anteil) liegt. Beim Laub nimmt die Feststoffausbeute nicht so stark ab, da Laub einen höheren Lignin-Gehalt hat.

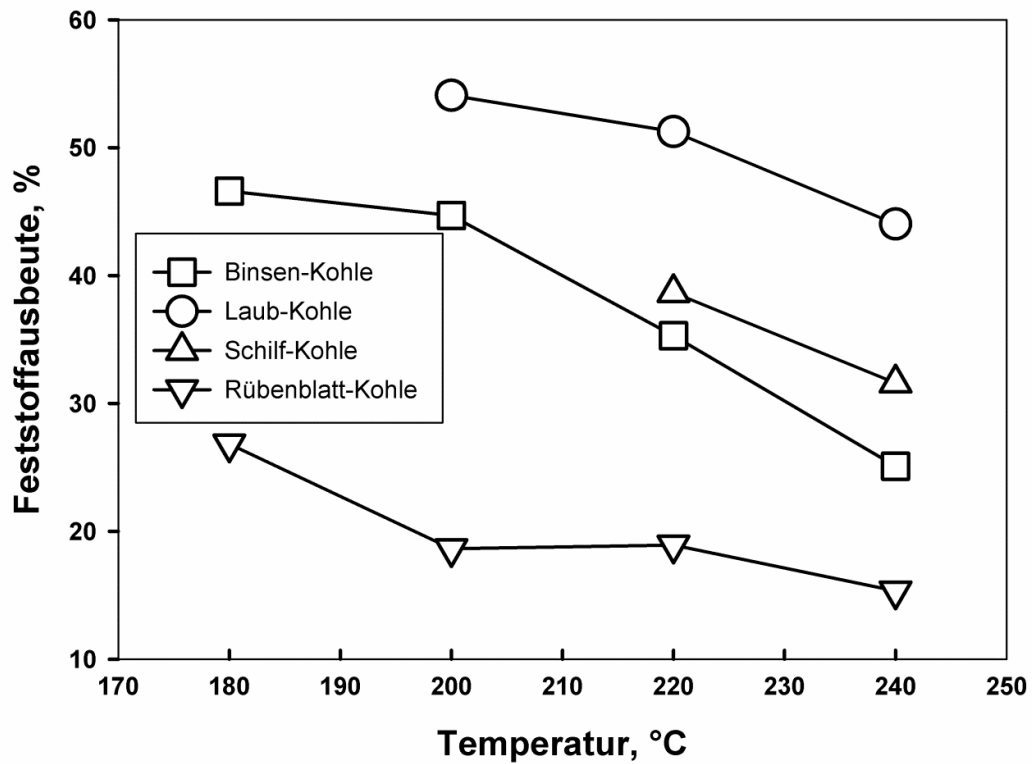


Abbildung 114: Feststoffausbeuten der Hydrokohlen bei 4 h Haltezeit

Die verwendeten Daten für das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm sind im Anhang (Tab. 70) zu finden.

6. Zusammenfassung

Bei der Hydrothermalen Karbonisierung (HTC) wird ein Gemisch aus Wasser und Biomasse in einem Druckbehälter bei Temperaturen um 225°C und Reaktionszeiten von 2–16h zu „HTC-Kohle“ umgesetzt. Die HTC eignet sich insbesondere für feuchte Biomassen. Das braunkohleartige Produkt könnte als Brennstoff oder als Bodenverbesserer mit langer Halbwertszeit des so eingelagerten Kohlenstoffs genutzt werden. Beide Nutzungen würden zur Minderung des Treibhauseffektes durch CO₂-Emission beitragen. Für Auswahl und Auslegung von HTC-Reaktoren ist die Kenntnis der Reaktionskinetik wichtig, aber bislang existieren in der Literatur nur unzureichende Ansätze.

Daher wurden in Rührautoklaven kinetische Untersuchungen von Landschaftspflegematerial (LPM, hauptsächlich: Binsen) Rotbuchen-Laub, Rübenblatt und Schilf unter Variation von Temperatur (180–240°C), Reaktionszeit (0–72h) und Trockensubstanzgehalt (1,9-10,3 % TS) durchgeführt. Des Weiteren wurden Modellsubstanzen (Cellulose, Lignin, Xylose) und eine Mischung (Zusammensetzung wie bei LPM) aus den Komponenten karbonisiert.

Eine Mischung aus Cellulose, Lignin und Xylose zeigte andererseits eine von der gleich zusammengesetzten Standardbiomasse (LPM) deutlich abweichende Kinetik. Untersuchungen mit „echter“ Biomasse sind daher unverzichtbar.

Langzeitversuche bis 48h zeigten, dass ein maximaler Kohlenstoffgehalt der HTC-Kohle von 72% bei LPM, von 69% bei Laub, von 71% bei Schilf und von 65% bei Rübenblatt erreicht wird. Die Unterschiede der maximalen Kohlenstoffgehalte bzw. Brennwerte sind auf die verschiedenen Biomassezusammensetzungen (einschließlich Asche-Gehalt) zurückzuführen.

Der katalytische Effekt von Zitronensäure auf die HTC von LPM war vernachlässigbar, der Effekt von Eisen auf die Hydrolyse gering. Bei höheren Trockensubstanzgehalten von LPM, Laub, Rübenblatt und Schilf wurden höhere Ausbeuten an HTC-Kohle erhalten.

Untersuchungen zur Rückführung des Prozesswassers (LPM-Versuche) zeigen anhand der Brennwerte und C-Gehalte, dass innerhalb einer kürzeren Reaktionszeit höhere Brennwerte sowie C-Gehalte erhalten werden. Durch die Rückführung werden die Feststoffausbeute und der DOC erhöht. Die Rückführung der Flüssigphase hat daher einen größeren Effekt als bisher durchgeführte Versuche mit Zitronensäure oder Eisen.

Anhand der experimentellen Daten wurde ein vereinfachtes formalkinetisches Modell entwickelt: Die Karbonisierung von Cellulose (A) wurde modelliert als Hydrolyse zu gelösten Zwischenprodukten (B), die dann entweder zu Hydrokohle (C) polymerisieren oder zu gelöst bleibenden Folgeprodukten (D) reagieren. Bei höheren Cellulose-Konzentrationen erhält man eine höhere Ausbeute an Hydrokohle, was durch eine höhere Reaktionsordnung ($n=2,25$) für die Polymerisationsreaktion $B \rightarrow C$ sehr gut beschrieben werden kann. Durch Modellanpassung (numerische Integration eingebettet in eine nichtlineare Regression) konnten die kinetischen Parameter (E_A , k_0 , n) der drei Teilreaktionen bestimmt werden.

Die Struktur dieses Modells konnte erfolgreich auf die untersuchten Biomassen übertragen werden. Für das Landschaftspflegematerial ergibt sich mit $n=1,53$ fast die gleiche Reaktionsordnung wie für Schilf ($n=1,50$), während für Laub eine Ordnung von $n=2,48$ erhalten wird. Schilf und Laub zeichnen sich gegenüber LPM durch einen hohen Ligningehalt aus. Besonders hohe Protein- und Aschegehalte finden sich im Rübenblatt. Für eine quantitative Modellbildung reichte das in der Kampagne 2013 eingelagerte Untersuchungsmaterial leider nicht aus.

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass die Kinetik der Hydrolyse substratspezifisch und die Kinetik der Folgereaktionen ähnlich ist.

Vermischte Substrate bleiben eine Herausforderung. Jedenfalls kann eine konservative Abschätzung der erforderlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur und Verweilzeit) mit den Parametern für das „hartnäckigste“ enthaltene Substrat erfolgen.

7. Literaturverzeichnis

- Ahlborn, C. (2011). *Untersuchungen der Biostabilität unterschiedlich aufbereiteter Biomasse*. Göttingen: Masterarbeit an der HAWK Göttingen.
- Akhiruddin und Kartono, A. (2012). *Effect of catalyst on cassava starch hydrothermal carbonization process*. Bogor Agricultural University.
- Anders, N. (2014). *Hydrolyse von agrarischen Rest- und Rohstoffen-Katalysatorscreening für die Verzuckerung von Weizenkaff*. Braunschweig: Dissertation TU Braunschweig.
- Antonietti, M. (2006). Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf. *Max Planck Forschung*, 20-25.
- Antonietti, M. (2009). *Patentnr. WO 2009127727 A1*. Process for converting biomass to coal-like material using hydrothermal carbonization.
- Atkins, P. W., & de Paula, J. (2005). *Physikalische Chemie 4. Auflage*. Wiley-VCH.
- Bearns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U. (2006). *Technische Chemie*. Wiley-VCH-Verlag.
- Behrendt, F. (2006). Studie und Bewertung zum Thema Direktverflüssigung von Biomasse: Reaktionsmechanismen und Produktverteilung. *Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung*.
- Bergius, F. (1913). *Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*. W. Knapp.
- Berl, E., & Schmidt, A. (1931). Über die Entstehung der Kohlen: Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium. *Mitteilungen aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der TH Darmstadt*.
- Berl, E., & Schmidt, A. (1932). Über die Entstehung der Kohlen. 2. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 97-123.
- Berl, E., & Schmidt, A. (1932). Über die Entstehung der Kohlen. 5. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in alkalischem Medium. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 283-303.
- Bobleter, O. (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science*, Vol. 19, 797-841.
- Camacho, F., Gonzalez-Tello, P., Jurado, E., & Robles, A. (1996). Microcristalline-cellulose hydrolysis with concentrated sulphuric acid. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 67, 350-56.
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Absalon, C., Aymonier, C., & Mench, M. (2012). Degradation pathways of holocellulose, lignin and alpha-cellulose from *Pteris vittata* fronds in sub- and supercritical . *Biomass and Bioenergy*, Vol. 43, 65-71.

- Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, Vol. 81, 1051-63.
- Cui, X., Antonietti, M., & Yu, S.-H. (2006). Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. *SMALL*, 756-759.
- Ebert, G. (1993). Biopolymere. Teubner Studienbücher: Chemie.
- Erlach, B., Harder, B., & Tsasaronis, G. (2012). Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture. *Energy*, 1-10.
- Falco, C., Baccile, N., & Titirici, M.-M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, Vol. 13, 3273-81.
- Fang, Z., Sato, T., Smith, R., Inomata, H., Arai, K., & Kozinski, J. A. (2008). Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology*, Vol. 99, 3424-30.
- Freitag, T. H. (2011). *Hydrothermale Karbonisierung: Verfahren zur energetischen und stofflichen Verwertung von Biomassen*. 2011: Studienarbeit an der Georg-August-Universität Göttingen.
- Fuchs, W. (1926). *Die Chemie des Lignins*. Berlin: Verlag von Julius Springer.
- Funke, A. (2012). *Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse: Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme*. Berlin: Dissertation TU Berlin.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod. Bioref.*, Vol. 4, 160-177.
- Funke, A., Reeb, F., & Kruse, A. (2013). Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. *Fuel processing technology*, Vol. 115, 261-269.
- Gao, Y., Chen, H.-P., Wang, J., Shi, T., Yang, H.-P., & Wang, X.-H. (2011). Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 39, 893-900.
- Gao, Y., Wang, X.-H., Yang, H.-P., & Chen, H.-P. (2012). Characterization of products from hydrothermal treatment of cellulose. *Energy*, Vol. 42, 457-465.
- Garrote, G., Dominguez, H., & Parajo, J. C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Eur. J. Wood Prod.*, Vol. 53, 191-202.
- Girisuta, B., Janssen, L., & Heeres, H. J. (2007). Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, 1696-1708.
- Glasner, C., Deerberg, G., & Lyko, H. (2011). Hydrothermale Carbonisierung: Ein Überblick. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 83, 1-13.

- Gonugunta, P. (2012). *Synthesis and Characterization of biobased carbon nanoparticles from Lignin*. Guelph: Dissertation, University of Guelph.
- Grenman, H., Eränen, K., Krogell, J., Willför, S., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2011). The kinetics of aqueous extraction of hemicelluloses from spruce in an intensified reactor system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, 3818-3828.
- Greve, T. (2009). *Aufbau und physikalische Betrachtung eines Durchlaufreaktors zur hydrothermalen Karbonisierung*. Oldenburg: Diplomarbeit Universität Oldenburg.
- Hahn, R. (2009). *Hydrothermale Karbonisierung von cellulosereichen Abfallstoffen*. Zwickau: Diplomarbeit Hochschule Zwickau.
- Hartmann, H., Reisinger, K., Thuneke, K., Höldrich, A., & Roßmann, P. (2007). *Handbuch Bioenergie-Kleinanlagen*. Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe.
- Haul, R. (1985). Friedrich Bergius 1884-1949: Das Portrait. *Chemie in unserer Zeit*, 59-67.
- Heilmann, S. M., Davis, H. T., Jader, L. R., Levebvre, P. A., Sadowsky, M. J., Schendel, F. J. (2010). Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 34, 875-882.
- IKA-Werke. *Betriebsanleitung IKA Kalorimetersystem C 200*. Staufen.
- Jacobsen, S. E., & Wyman, C. E. (2000). Cellulose and Hemicellulose Hydrolysis Models for application to current and novel pretreatment processes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 84-86, 81-96.
- Janzon, R. (2013). *Persönliche Mitteilung: Durchführung Biomasseaufschluss*. Hamburg (Thünen-Institut).
- Jin, F. (2014). *Application of hydrothermal reactions to biomass conversion*. Green Chemistry and Sustainable Technology: Springer Verlag.
- Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of Lignin, Cellulose, D-Xylose and Wood Meal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 51, 9023-31.
- Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). Solid fuel production by hydrothermal carbonization of black liquor. *Bioresource Technology*, Vol. 110, 715-18.
- Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2013). Hydrothermal conversion of lignin: A review . *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 27, 546-558.
- Knezevic, D., Swaaij, v., M., W. P., & Kersten, S. R. (2009). Hydrothermal conversion of biomass 1: Glucose conversion in hot compressed water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, 4731-43.
- Kruse, A., Badoux, F., Grandl, R., & Wüst, D. (2012). Hydrothermale Karbonisierung: 2. Kinetik der Biertreber-Umwandlung. *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 84, 1-5.
- Kruse, A., Tröger, N., & Dinjus, E. (2011). Hydrothermal Carbonization-1. Influence of Lignin in Lignocelluloses. *Chemical Engineering and Technology*, Vol. 34, 2037-43.

- Kupiainen, L., Ahola, J., & Tanskanen, J. (2014). Kinetics of formic acid-catalyzed cellulose hydrolysis. *Bioresources*, Vol. 9, 2645-58.
- Li, M., Li, W., & Liu, S. (2012). Control of the morphology and chemical properties of carbon spheres prepared from glucose by a hydrothermal method. *Journal of Materials Research*, Vol. 27, 1117-23.
- Liang, J., Liu, Y., & Zhang, J. (2011). Effect of solution pH on the carbon microsphere synthesized by hydrothermal carbonization. *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 11 Part C, 1322-1327.
- Libra, A. J., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, Vol. 2, 89-124.
- Liebeck, M., Pfeifer, C., Drochner, A., & Vogel, G. H. (2013). Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydraten: eine kinetische und mechanistische Studie. *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 85, 1-8.
- Liu, H.-M., Feng, B., & Sun, R.-C. (2011). Acid-chlorite pretreatment and liquefaction of cornstalk in hot-compressed water for bio-oil production. *J. Agric Food Chem*, Vol. 59, 10524-31.
- Liu, Z., & Balasubramanian, R. (2012). Hydrothermal carbonization of waste biomass for energy generation. *Procedia Environm. Sci.*, Vol. 16, 159-166.
- Lu, X., & Berge, N. D. (2014). Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derives from the hydrothermal carbonization of mixed feedstocks. *Bioresource Technology*, Vol. 166, 120-131.
- Lu, X., Flora, J. R., & Berge, N. D. (2014). Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, Vol. 154, 229-239.
- Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R., & Berge, N. D. (2013). Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, Vol. 138, 180-190.
- Lynam, J. G., Coronella, C. J., Yan, W., Reza, M. T., & Vasquez, V. R. (2011). Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 102, 6192-6199.
- Lynam, J. G., Reza, M. T., Yan, W., Vasquez, V. R., & Coronella, C. J. (2014). Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. *Biomass conversion and Biorefinery; Springer Berlin Heidelberg*.
- Ma, Y., Ji, W., Zhu, X., Tian, L., & Wan, X. (2012). Effect of extremely low AlCl_3 on hydrolysis of cellulose in high temperature liquid water. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 39, 106-111.
- Malghani, S., Gleixner, G., & Trumbore, S. E. (2013). Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. *Soil Biology and Biochemistry*, Vol. 62, 137-146.

- Mao, L., Zhang, L., Gao, N., & Li, A. (2012). FeCl₃ and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corncob for improving furfural production and lignin removal from residue. *Bioresource Technology*, Vol. 123, 324-331.
- Matsumura, Y., & Chuntanapum, A. (2009). Formation of tarry material from 5-HMF in subcritical and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, 9837-46.
- McKibbins, S. W., Harris, J. F., Seaman, J. F., & Neill, W. K. (1962). Chemical conversion of wood residues: kinetics of the acid catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and levulinic acid. *Forest Prod. J.*, Vol. 12, 17-23.
- Mittal, A., Chatterjee, S. G., Scott, G. M., & Amidon, T. E. (2009). Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple wood meal: reaction kinetics. *Holzforschung*, Band 63, Heft 3, 307-314.
- Möller, M., Nilges, P., Harnisch, F., & Schröder, U. (2011). Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation. *ChemSusChem*, Vol. 4, 566-79.
- Mosteiro-Romero, M., Vogel, F., & Wokaun, A. (2014). Liquefaction of wood in hot compressed water part 2-modeling of particle dissolution. *Chemical Engineering Science*, Vol. 109, 220-235.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakite, M., Rupp, F., & Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, Vol. 102, 9255-60.
- Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., & Balasubramanian. (2013). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, Vol. 135, 683-689.
- Peters, J. (2004). *Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulose Derivaten aus ionischen Lösemitteln*. Freiberg: Dissertation TU Freiberg.
- Peterson, A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, M. J., & Jefferson, W. T. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environm. Sci.*, Vol. 1, 32-65.
- Pieper, A. (2013). *Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von biogenen Reststoffen-Eignung erzeugter Biokohlen für den Einsatz im Hochofenprozess*. Braunschweig: Masterarbeit an der TU Braunschweig.
- Pinkowska, H., Wolak, P., & Zlocinska, A. (2012). Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 187, 410-14.
- Quicker, P. (2012). Thermochemische Verfahren zur Erzeugung von Biokohle. Berlin: Tagungsband Symposium Biokohle im Blick.
- Ramke, H.-G., Blöhse, D., & Lehmann, H.-J. (2012). Wissenschaftlich-technische Grundlagen der Hydrothermalen Carbonisierung organischer Siedlungsabfälle. *Müll und Abfall*, 476-483.

- Ramke, H.-G., Blöhse, D., Lehmann, H.-J., Antonietti, M., & Fettig, J. (2010). *Machbarkeitsstudie zur energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch hydrothermale Carbonisierung*. Höxter: Deutsche Bundesstiftung Umwelt.
- Ramsurn, H., & Gupta, R. B. (2012). Two-Step Biomass Hydrothermal Liquefaction process through acidic subcritical-followed by alkaline supercritical-water treatment. San Francisco: Tagungsbeitrag International Symposium on Supercritical Fluids.
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J. L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., & Schafran, G. (2012). Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environmental Management*, Vol. 109, 61-69.
- Reza, M. T., Wirth, B., Lüder, U., & Werner, M. (2014). Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 169, 352-361.
- Reza, M. T., Yan, W., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, K. S., Coronella, C. J. (2013). Reaction kinetics of Hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, Vol. 139, 161-169.
- Rogalinski, T., Ingram, T., & Brunner, G. (2008). Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 47, 54-63.
- Röhrdanz, M. (2011). *Persönliche Mitteilung*. Oldenburg.
- Ryu, J., Suh, Y.-W., Suh, D. J., & Ahn, D. J. (2010). Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. *Carbon*, Vol. 48, 1990-98.
- Sasaki, M., Kabyemela, R., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T. (1998). Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 13, 261-68.
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, Vol. 47, 2281-2289.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. (2008). *Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass*. Laboratory Analytical Procedure, Technical Report NREL.
- SpecView-Software der Firma Parr Instruments* (2011).
- Sribala, G., & Vinu, R. (2014). Unified kinetic model for cellulose deconstruction via acid hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, 8714-8725.
- Srokol, Z., Bouche, A.-G., Van Estrik, A., Strik, R. C., Maschmeyer, T., & Peters, J. A. (2004). Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel: studies on some monosaccharide model compounds. *Carbohydrate Research*, Vol. 339, 1717-26.
- Steman, J., & Ziegler, F. (2011). Hydrothermal carbonisation (HTC): Recycling of process water. *Proceedings of 19th European Biomass conference and exhibition*. Berlin.

- Steman, J., Putschew, A., & Ziegler, F. (2013). Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology*, Vol. 143, 139-46.
- Stemann, J. (2013). *Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung*. Berlin: Dissertation TU Berlin.
- Tippayawong, N., & Supawittayayothin, K. (2012). Parametric investigation of biochar production from bamboo using hydrothermal carbonization. Chiangmai/Thailand: The International conference of the Thai society of agricultural engineering.
- Titirici, M.-M. (2013). *Sustainable Carbon Materials from hydrothermal process*. Wiley.
- Titirici, M.-M., Antonietti, M., & Baccile, N. (2008). Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, Vol. 10, 1204-1212.
- Titirici, M.-M., Thomas, A., Yu, S. Y., Müller, J. O., & Antonietti, M. (2007). A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, Vol. 19, 4205-4212.
- Uddin, M. H., Reza, M. T., Lynnam, J. G., & Coronella, C. J. (2013). Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, Vol. 33, 1309-1315.
- Walker, G. M., Rooney, D. W., Ahmad, M. N., O'Neill, E., Orozco, A., & Lenihan, P. (2010). Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, 395-403.
- Wettstein, S. G., Alonso, D. M., Gürbüz, E., & Dumesic, J. A. (2012). A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Current option i Chem. Eng.* Vol. 1, 218-24.
- Willför, S., Pranovich, A., Tamminen, T., Puls, J., Laine, C., Suurnakki, A. (2009). Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides- a comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques. *Ind. Crop. Prod.*, Vol. 29, 571-80.
- Wittmann, T., Wolf, B. M., & von Olshausen, C. (2012). *Patentnr. US 2012/0103040*. SunCoal Industries GmbH; Method for the hydrothermal carbonization of renewable raw materials and organic residues.
- Wohlgemuth, S.-A., Vilela, F., Titirici, M.-M., & Antonietti, M. (2012). A one-pot hydrothermal synthesis of tunable dual heteroatom-doped carbon microspheres. *Green Chemistry* Vol. 14, 741-749.
- Xiao, L.-P., Shi, Z.-J., Xu, F., & Sun, R.-C. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 118, 619-623.

Weblinks:

EEWärmeG. „EEWärmeG - Erneuerbare-Energien-Wärmegesetz.“ (01.01.2009)
www.erneuerbare-energien.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ee_waermeg.pdf

<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>, 15.06.2011.

<http://www.unendlich-viel-energie.de/erneuerbaren-branche-punktet-mit-patenten>.

Zuckerrübenforschung (2014). *Zusammensetzung der Biomasse*. Von <http://www.ifz-goettingen.de/index.php?mid=383&lng=de>. abgerufen

8. Anhang

Tabelle 45: Geographische Koordinaten der Biomassen

Biomasse	Herkunft	Geographische Koordinaten
LPM	Oldenburg	N: 53.1878 O: 8.2997
Rotbuchenlaub	Oldenburg	N: 53.1521 O: 8.1645
Rübenblatt	Landkreis Wolfenbüttel	N: 52.1473 O: 10.5156 (1.) N: 52.1408 O: 10.5344 (2.)
Schilf	Oldenburg	N: 53.1479 O: 8.1681

Tabelle 46: Asche-Gehalte der HTC-Kohlen vom Rübenblatt

HTC-Kohleprobe (1,9 % TS)	Aschegehalt , %
180°C	
0 h	10,63
2 h	17,36
4 h	15,05
10 h	15,21
24 h	8,77
200°C	
0 h	14,21
2 h	22,15
4 h	20,44
24 h	24,97
220°C	
0 h	9,81
2 h	18,71
4 h	6,18
10 h	17,84
24 h	21,45

240°C	
0 h	25,39
2 h	19,35
4 h	23,01
24 h	22,58
72 h	22,58
220 °C (3,1 % TS)	
0 h	13,57
2 h	10,74
4 h	9,42
24 h	8,70
48 h	23,1
Einfluss Zitronensäure	
180°C	
2 h	12,18
220 °C	
2 h	20,53

Tabelle 47: Versuchsdaten für die HTC von Cellulose

T [°C]	t [h]	Cellulose (trocken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trockenmasse Kohle [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C- Gehalt [%]
180	0	8,84	0,10	498,60	7,76	16,84	44,14
180	2	10,18	0,10	517,40	8,59	16,92	44,16
180	4	9,70	0,10	502,00	8,21	16,97	44,19
180	10	9,25	0,10	501,88	7,21	17,25	44,39
180	24	10,02	0,10	502,20	7,77	17,21	44,73
200	0	9,36	0,10	503,23	7,81	17,16	44,03
200	2	9,59	0,10	499,78	7,21	17,12	43,36
200	4	9,82	0,10	507,89	6,01	16,96	44,45

200	10	9,41	0,10	502,14	5,88	17,21	45,51
200	24	9,67	0,10	500,72	3,37	21,57	56,22
200	48	9,67	0,10	501,47	2,95	25,81	68,11
220	0	10,27	0,10	503,10	6,74	17,27	44,33
220	0,5	9,57	0,10	501,07	6,06	17,10	44,42
220	1	9,62	0,10	500,91	5,52	16,69	44,86
220	1,5	9,60	0,10	504,60	5,00	17,67	46,12
220	2	9,70	0,10	489,67	2,21	22,50	60,39
220	4	9,60	0,10	499,60	2,50	25,50	69,83
220	10	9,63	0,10	512,70	2,79	26,78	71,05
220	24	9,60	0,10	500,00	3,17	25,39	70,15
220	48	9,72	0,10	501,85	2,90	27,58	72,38
240	0	9,59	0,10	502,02	3,50	17,99	46,69
240	0,5	9,63	0,10	500,73	1,52	22,43	61,39
240	1	9,60	0,10	501,70	1,71	26,48	71,93
240	2	9,60	0,10	501,90	2,01	26,57	70,39
240	4	9,61	0,10	502,16	2,25	26,91	72,56
240	48	9,60	0,10	500,40	2,80	26,89	70,66
220	0	38,40	0,10	500,50	32,44	17,08	43,96
220	0,5	38,40	0,10	502,00	27,80	16,96	44,23
220	1	38,40	0,10	500,40	13,34	21,26	46,92
220	2	38,40	0,10	501,60	16,74	21,17	55,19
220	4	38,40	0,10	503,70	15,59	25,55	67,66
220	10	38,40	0,10	501,50	17,14	26,48	70,55
220	24	38,40	0,10	503,40	19,49	26,45	71,35

Tabelle 48: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der Cellulose-Daten

T [°C]	t [h]	x _c [%]	C _{Einwaage} [g/L]	C _{Feststoff} [g/L]	y	[C] [g/L]	[A] [g/L]	C _c [g/L]	C _A [g/L]	C _B + C _D [g/L]
180	0	44,14	17,72	15,56	0,00	-0,01	15,57	0,00	6,87	0,95
180	2	44,16	19,67	16,60	0,00	0,01	16,60	0,00	7,33	1,35
180	4	44,19	19,32	16,35	0,00	0,02	16,33	0,02	7,21	1,30
180	10	44,39	18,43	14,37	0,01	0,12	14,24	0,09	6,29	1,76
180	24	44,73	19,95	15,47	0,02	0,32	15,16	0,23	6,69	1,89
200	0	44,03	18,60	15,52	0,00	-0,07	15,59	-0,05	6,88	1,38
200	2	43,36	19,19	14,43	-0,03	-0,40	14,83	-0,29	6,55	2,22
200	4	44,45	19,33	11,83	0,01	0,12	11,71	0,09	5,17	3,28
200	10	45,51	18,74	11,71	0,05	0,56	11,15	0,41	4,92	2,94
200	24	56,22	19,31	6,73	0,42	2,86	3,87	2,07	1,71	4,74
200	48	68,11	19,28	5,88	0,84	4,96	0,92	3,60	0,41	4,51
220	0	44,33	20,42	13,40	0,01	0,08	13,31	0,06	5,88	3,08
220	0,5	44,42	19,10	12,09	0,01	0,11	11,98	0,08	5,29	3,06
220	1	44,86	19,21	11,02	0,02	0,28	10,74	0,20	4,74	3,54
220	1,5	46,12	19,02	9,91	0,07	0,69	9,22	0,50	4,07	3,83
220	2	60,39	19,81	4,51	0,57	2,58	1,93	1,87	0,85	6,02
220	4	69,83	19,22	5,00	0,90	4,52	0,48	3,28	0,21	4,99
220	10	71,05	18,78	5,44	0,95	5,15	0,29	3,74	0,13	4,43
220	24	70,15	19,20	6,34	0,92	5,80	0,54	4,21	0,24	4,03
220	48	72,38	19,37	5,78	0,99	5,74	0,04	4,17	0,02	4,37
240	0	46,69	19,10	6,97	0,09	0,62	6,35	0,45	2,80	5,18
240	0,5	61,39	19,23	3,04	0,61	1,84	1,19	1,34	0,53	6,63
240	1	71,93	19,13	3,41	0,98	3,33	0,08	2,42	0,03	6,00
240	2	70,39	19,13	4,00	0,92	3,70	0,31	2,68	0,14	5,63
240	4	72,56	19,14	4,48	1,00	4,48	0,00	3,25	0,00	5,20
240	48	70,66	19,18	5,60	0,93	5,22	0,37	3,79	0,17	4,52
220	0	43,955	76,72	64,82	-0,01	-0,44	65,26	-0,32	28,81	5,38
220	0,5	44,225	76,49	55,38	0,00	0,15	55,23	0,11	24,39	9,28
220	1	46,92	76,74	26,66	0,10	2,60	24,06	1,89	10,62	21,37
220	2	55,185	76,56	33,37	0,39	12,96	20,41	9,41	9,01	15,38
220	4	67,66	76,24	30,95	0,83	25,61	5,34	18,58	2,36	12,72
220	10	70,55	76,57	34,18	0,93	31,76	2,42	23,04	1,07	9,69
220	24	71,35	76,28	38,71	0,96	37,06	1,65	26,89	0,73	6,06

Tabelle 49: Versuchsdaten für die HTC von Lignin

T [°C]	t [h]	Lignin (trocken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trockenmasse Kohle [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C-Gehalt [%]
180	0	9,60	0,10	501,60	0,00	-	-
180	2	9,60	0,10	504,90	0,00	-	-
180	4	9,60	0,10	500,20	0,00	-	-
180	10	9,60	0,10	500,10	0,00	-	-
180	24	9,60	0,10	500,40	0,00	-	-
200	0	9,60	0,10	500,80	0,00	-	-
200	2	9,60	0,10	499,26	0,00	-	-
200	4	9,60	0,10	500,30	0,00	-	-
200	10	9,60	0,10	500,10	0,00	-	-
200	24	9,60	0,10	500,20	0,00	-	-
220	0	8,00	0,10	503,00	0,00	-	-
220	2	9,60	0,10	500,00	0,00	-	-
220	4	9,60	0,10	500,70	0,00	-	-
220	10	9,60	0,10	503,60	0,13	-	66,65
220	12	9,60	0,10	500,56	1,41	27,30	68,19
220	16	9,60	0,10	500,70	5,21	27,06	67,02
220	24	9,60	0,10	500,00	5,74	27,26	67,38
220	48	9,60	0,10	500,00	5,64	25,28	66,82
240	0	8,00	0,10	500,55	5,00	21,85	54,45
240	2	9,60	0,10	500,40	3,77	27,22	67,82
240	4	9,60	0,10	500,28	5,59	27,40	66,74
240	10	9,60	0,10	505,26	5,63	27,24	67,65
240	24	9,60	0,10	500,07	5,70	26,55	67,41

Tabelle 50: Versuchsdaten für die HTC von Xylose

T [°C]	t [h]	Xylose (tro- cken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trocken- masse Koh- le [g]	C-Gehalt [%]
200	0	38,20	0,10	501,30	0,00	-
200	2	38,20	0,10	499,90	0,00	-
200	4	38,20	0,10	500,50	0,61	70,73
200	10	38,20	0,10	501,50	4,60	70,61
200	24	38,20	0,10	499,90	11,88	70,81
200	48	38,20	0,10	501,20	13,63	70,92
220	0	38,20	0,10	500,00	0,10	-
220	2	38,20	0,10	500,00	8,26	70,28
220	4	38,20	0,10	502,00	6,36	71,80
220	10	38,20	0,10	507,30	12,25	72,04
220	24	38,20	0,10	502,10	15,05	71,61
220	48	38,20	0,10	499,90	14,56	71,51
240	0	38,20	0,10	501,70	3,04	69,68
240	2	38,20	0,10	502,60	7,23	72,15
240	4	38,20	0,10	501,00	11,77	71,41
240	24	38,20	0,10	501,50	13,43	73,67

Tabelle 51: Versuchsdaten für die HTC einer Mischung aus Cellulose, Xylose und Lignin

T [°C]	Dauer [h]	Gemisch (trocken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trocken- masse Kohle [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C- Gehalt [%]
220	0	9,59	0,1	500	2,22	17,16	45,16
220	4	9,59	0,1	500	1,26	17,85	46,92
220	10	9,59	0,1	500	3,18	26,51	67,48
220	10	9,59	0,1	500	4,74		67,84
220	16	9,59	0,1	500	4,01	27,45	69,67

220	24	9,59	0,1	500	4,13	27,71	70,47
220	48	9,59	0,1	500	3,81	28,17	70,57
240	0	9,59	0,1	500	1,48	17,85	46,00
240	4	9,59	0,1	500	3,41	27,56	69,52
240	10	9,59	0,1	500	3,11	28,16	71,45
240	16	9,59	0,1	500	3,29	28,19	71,58
240	24	9,59	0,1	500	3,65	28,46	71,30
240	48	9,59	0,1	500	3,42	28,55	72,26
220	0	57,54	0,1	500	10,32	17,74	44,68
220	4	57,54	0,1	500	35,77	23,20	61,65
220	10	57,54	0,1	500	29,90	24,04	62,41
220	24	57,54	0,1	500	33,97	26,13	66,42

Tabelle 52: Versuchsdaten für die HTC von LPM mit Zitronensäure

T [°C]	t [h]	Binsen (trocken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trocken- masse Kohle [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C-Gehalt [%]
180	0	9,5	0,1	500,00	4,48	20,31	51,55
180	2	9,5	0,1	500,50	4,33	21,14	52,76
180	4	9,5	0,1	509,40	4,43	21,66	53,47
180	10	9,5	0,1	500,10	4,48	22,21	55,45
180	24	9,5	0,1	502,20	4,27	22,73	57,32
180	48	9,5	0,1	500,70	4,33	23,54	58,48
200	0	9,5	0,1	513,00	4,13	21,53	52,46
200	2	9,5	0,1	500,40	4,13	21,86	54,67
200	4	9,5	0,1	500,10	4,25	22,62	56,15
200	10	9,5	0,1	503,20	4,00	23,85	59,28
200	24	9,5	0,1	500,20	3,50	24,89	62,28

200	48	9,5	0,1	501,40	3,15	26,93	67,40
220	0	9,5	0,1	499,95	3,34	22,13	53,83
220	2	9,5	0,1	502,80	3,65	23,54	58,35
220	4	9,5	0,1	501,90	3,35	24,80	61,42
220	10	9,5	0,1	500,00	2,92	26,96	68,65
220	24	9,5	0,1	500,20	2,60	28,86	71,04
220	48	9,5	0,1	504,60	2,65	28,89	71,44
240	0	9,5	0,1	501,50	3,49	23,25	58,16
240	2	9,5	0,1	501,40	2,60	26,87	66,01
240	4	9,5	0,1	500,10	2,38	28,52	71,06
240	24	9,5	0,1	508,00	2,32	29,36	71,61
240	48	9,5	0,1	501,30	2,32	29,34	72,59

Tabelle 53: Versuchsdaten für die HTC von LPM ohne Zitronensäure

T [°C]	t [h]	Binsen (trocken) [g]	Zitronensäure [g]	Wasser [g]	Trockenmasse Kohle [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C- Gehalt [%]
180	0	9,5	0	510,00	4,54	20,79	51,42
180	2	9,5	0	501,60	4,38	20,69	53,58
180	4	9,5	0	501,20	4,24	21,74	54,75
180	10	9,5	0	502,10	4,49	22,12	55,75
180	24	9,5	0	505,40	4,16	22,96	57,65
180	48	9,5	0	505,00	4,17	23,82	58,52
200	0	9,5	0	505,60	4,14	21,34	53,15
200	2	9,5	0	500,70	4,18	22,22	55,60
200	4	9,5	0	508,30	4,28	22,39	56,21
200	10	9,5	0	501,20	4,15	23,55	58,78

200	24	9,5	0	502,30	3,57	25,65	63,07
200	48	9,5	0	504,40	3,13	26,66	67,77
220	0	9,5	0	507,50	4,05	21,96	53,66
220	2	9,5	0	500,80	3,80	23,37	57,89
220	4	9,5	0	503,50	3,41	25,07	61,60
220	10	9,5	0	500,50	3,02	26,99	66,47
220	24	9,5	0	502,80	2,33	28,61	71,90
220	48	9,5	0	502,20	2,52	28,45	70,86
240	0	9,5	0	501,60	3,62	21,87	57,03
240	2	9,5	0	501,30	2,68	27,05	64,39
240	4	9,5	0	500,70	2,46	27,93	70,16
240	24	9,5	0	500,40	2,03	28,74	71,54
240	48	9,5	0	501,40	2,17	29,36	72,07
220	0	23,75	0	501,43	11,72	22,70	54,54
220	2	23,75	0	501,40	10,96	24,68	59,42
220	4	23,75	0	502,08	10,41	25,72	62,42
220	10	23,75	0	503,27	9,33	27,51	66,55
220	24	23,75	0	500,40	8,74	29,07	70,45
220	0	57	0	500,80	30,87	22,82	56,54
220	2	57	0	500,50	28,88	25,11	61,57
220	4	57	0	501,00	25,95	26,99	65,66
220	10	57	0	500,90	23,80	28,25	69,59
220	24	57	0	500,10	23,88	29,41	70,77

Tabelle 54: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der LPM-Daten mit Zitronensäure

T [°C]	t [h]	x _c [%]	C _{Einwaage} [g/L]	C _{Feststoff} [g/L]	y	[C] [g/L]	[A] [g/L]	C _c [g/L]	C _A [g/L]	C _B + C _D [g/L]
180	0	51,55	19,00	8,96	0,15	1,34	7,62	0,97	3,65	4,47
180	2	52,76	18,98	8,65	0,20	1,72	6,93	1,25	3,32	4,52
180	4	53,47	18,65	8,70	0,23	1,98	6,72	1,43	3,22	4,27
180	10	55,45	19,00	8,96	0,31	2,75	6,21	2,00	2,97	4,12
180	24	57,32	18,92	8,50	0,38	3,26	5,25	2,36	2,51	4,18
180	48	58,48	18,97	8,65	0,43	3,71	4,93	2,70	2,36	4,02
200	0	52,46	18,52	8,05	0,19	1,50	6,55	1,09	3,13	4,64
200	2	54,67	18,98	8,25	0,28	2,27	5,98	1,65	2,86	4,57
200	4	56,15	19,00	8,50	0,34	2,85	5,65	2,07	2,70	4,32
200	10	59,28	18,88	7,95	0,46	3,67	4,28	2,67	2,05	4,32
200	24	62,28	18,99	7,00	0,58	4,08	2,92	2,96	1,40	4,73
200	48	67,40	18,95	6,28	0,79	4,97	1,32	3,60	0,63	4,83
220	0	53,83	19,00	6,68	0,24	1,62	5,07	1,17	2,42	5,50
220	2	58,35	18,89	7,26	0,42	3,08	4,18	2,24	2,00	4,81
220	4	61,42	18,93	6,67	0,55	3,66	3,01	2,66	1,44	4,96
220	10	68,65	19,00	5,84	0,84	4,91	0,93	3,56	0,44	5,08
220	24	71,04	18,99	5,20	0,94	4,87	0,32	3,54	0,16	5,40
220	48	71,44	18,83	5,25	0,95	5,01	0,24	3,64	0,12	5,26
240	0	58,16	18,94	6,96	0,42	2,90	4,06	2,11	1,94	5,02
240	2	66,01	18,95	5,19	0,73	3,81	1,38	2,76	0,66	5,64
240	4	71,06	19,00	4,76	0,94	4,46	0,29	3,24	0,14	5,71
240	24	71,61	18,70	4,57	0,96	4,39	0,18	3,18	0,09	5,68
240	48	72,59	18,95	4,63	1,00	4,63	0,00	3,36	0,00	5,71

Tabelle 55: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der LPM-Daten ohne Zitronensäure

T [°C]	t [h]	X_c [%]	C_{Einwaage} [g/L]	C_{Feststoff} [g/L]	y	[C] [g/L]	[A] [g/L]	C_c [g/L]	C_A [g/L]	C_B + C_D [g/L]
180	0	51,42	18,63	8,90	0,15	1,31	7,59	0,95	3,63	4,34
180	2	53,58	18,94	8,73	0,24	2,06	6,67	1,49	3,19	4,38
180	4	54,75	18,95	8,46	0,28	2,41	6,05	1,74	2,89	4,44
180	10	55,75	18,92	8,94	0,33	2,92	6,03	2,10	2,88	4,07
180	24	57,65	18,80	8,23	0,40	3,33	4,90	2,40	2,34	4,25
180	48	58,52	18,81	8,26	0,44	3,64	4,62	2,62	2,21	4,17
200	0	53,15	18,79	8,19	0,22	1,79	6,40	1,29	3,06	4,64
200	2	55,60	18,97	8,35	0,32	2,67	5,68	1,92	2,72	4,44
200	4	56,21	18,69	8,42	0,35	2,91	5,51	2,09	2,64	4,21
200	10	58,78	18,95	8,28	0,45	3,74	4,54	2,69	2,17	4,20
200	24	63,07	18,91	7,11	0,63	4,47	2,64	3,22	1,26	4,57
200	48	67,77	18,83	6,21	0,82	5,10	1,10	3,68	0,53	4,81
220	0	53,66	18,72	7,98	0,24	1,91	6,07	1,38	2,90	4,68
220	2	57,89	18,97	7,59	0,41	3,15	4,44	2,27	2,13	4,68
220	4	61,60	18,87	6,77	0,57	3,84	2,93	2,77	1,40	4,86
220	10	66,47	18,98	6,03	0,77	4,64	1,40	3,34	0,67	5,07
220	24	71,90	18,89	4,63	0,99	4,60	0,03	3,32	0,02	5,71
220	48	70,86	18,92	5,02	0,95	4,77	0,25	3,44	0,12	5,50
240	0	57,03	18,94	7,22	0,38	2,74	4,48	1,97	2,14	4,95
240	2	64,39	18,95	5,35	0,68	3,65	1,70	2,63	0,81	5,63
240	4	70,16	18,97	4,91	0,92	4,53	0,39	3,26	0,19	5,63
240	24	71,54	18,98	4,06	0,98	3,97	0,09	2,86	0,04	6,18
240	48	72,07	18,95	4,33	1,00	4,33	0,00	3,12	0,00	5,95
220	0	54,54	47,36	23,37	0,28	6,46	16,92	4,65	8,09	9,92
220	2	59,42	47,37	21,86	0,48	10,44	11,41	7,53	5,46	9,68
220	4	62,42	47,30	20,73	0,60	12,48	8,26	8,99	3,95	9,69
220	10	66,55	47,19	18,54	0,77	14,32	4,22	10,32	2,02	10,24
220	24	70,45	47,46	17,47	0,93	16,30	1,16	11,75	0,56	10,41
220	0	56,54	113,82	61,64	0,36	22,12	39,52	15,94	18,91	19,61
220	2	61,57	113,89	57,70	0,57	32,68	25,02	23,55	11,97	18,97
220	4	65,66	113,77	51,80	0,74	38,09	13,71	27,45	6,56	20,43
220	10	69,59	113,80	47,51	0,90	42,66	4,86	30,74	2,32	21,39
220	24	70,77	113,98	47,75	0,95	45,19	2,56	32,56	1,23	20,75

Tabelle 56: Kohlenstoffbilanz Rückführungsversuche Flüssigphase (LPM; Werte in g-Kohlenstoff)

	Versuch 1		Rückf. 1		Rückf. 2		Rückf. 3		Rückf. 4		Rückf. 5	
	Anfg.	Ende	Anfg.	Ende	Anfg.	Ende	Anfg.	Ende	Anfg.	Ende	Anfg.	Ende
Feststoff	4,755	1,634	4,750	2,099	4,750	2,017	4,755	2,363	4,770	2,047	4,750	2,273
Flüssigkeit	0	1,715	1,200	2,545	1,782	3,100	2,170	3,390	2,373	3,650	2,555	3,745
Gas	0	0,237	0	0,217	0	0,364	0	0,245	0	0,410	0	0,217
Summe	4,755	3,586	5,950	4,861	6,532	5,481	6,925	5,998	7,143	6,107	7,305	6,235
Differenz	-1,169		-1,089		-1,051		-0,927		-1,036		-0,908	

Gas: $12 \left[\frac{g}{mol} \right] \times n[mol] = 12 \times \frac{(P-p_{Wasser})V}{RT}$ mit p = Überdruck am Ende

Tabelle 57: Daten der LPM-Versuche mit Eisen (0,2 g/L Zitronensäure)

T [°C]	T [h]	Binsen (trocken) [g]	Eisen- sulfat [g]	Eisen- chlorid [g]	Wasser [g]	Trocken- masse Koh- le [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C- Gehalt [%]
200	4	9,5		0,5	500,80	4,12	23,16	56,78
200	4	9,5	0,5		501,00	3,91	22,92	56,83
200	24	9,5		0,5	505,60	3,05	25,71	64,63
200	24	9,5	0,5		503,30	3,13	24,59	62,37
220	2	9,5		0,1	504,70	3,78	23,01	58,68
220	2	9,5	0,1		501,10	3,71	23,34	58,50
220	2	9,5		0,25	500,80	3,62	24,07	59,36
220	2	9,5	0,25		503,90	3,42	23,46	61,30
220	2	9,5		0,5	502,00	3,28	23,97	58,06
220	2	9,5	0,5		500,60	3,66	23,45	61,26

Tabelle 58: Daten der LPM-Versuche mit Eisen (ohne Zitronensäure)

T [°C]	t [h]	Binsen (trocken) [g]	Eisen- sulfat [g]	Eisen- chlorid [g]	Wasser [g]	Trocken- masse Koh- le [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C- Gehalt [%]
200	4	9,5		0,5	504,1	4,00	22,82	56,93
200	4	9,5	0,5		502,2	4,05	22,63	55,91
200	24	9,5		0,5	501,8	3,25	26,46	65,50
200	24	9,5	0,5		514,9	3,37	25,66	63,69
220	4	9,5		0,5	501,8	3,04	25,68	63,45
220	4	57,0		0,5	502,7	27,00		64,44
220	24	9,5		0,5	501,5	2,32	28,19	70,88
220	24	57,0		0,5	501,3	23,10		71,20
220	48	9,5		0,5	501,9	2,41	29,06	71,75
240	4	9,5		0,5	501,9	1,94		70,12
240	24	9,5		0,5	500,8	1,71		71,38

Tabelle 59: Gemessene Eisen-Konzentrationen

T [°C]	t [h]	m (LPM) [g]	m (FeCl ₃) [g]	m (FeSO ₄) [g]	c (Fe) [mg/L]	c (Fe) [mg/kg]
200	48	9,5			0,06	552,21
200	4	9,5	0,5		133,99	3313,47
200	4	9,5	0,5		143,62	3156,8
200	4	9,5		0,5	137,05	3595,51
200	4	9,5		0,5	151,15	4617,7
200	24	9,5	0,5		115,48	4959,2
200	24	9,5	0,5		122,52	4596
200	24	9,5		0,5	112,78	5347,58
200	24	9,5		0,5	130,49	6879,55
200	72	9,5	0,5		156,27	5947,9

220	2	9,5	0,1		13,54	1667,47
220	2	9,5	0,25		45,24	2521,34
220	2	9,5	0,5		109,13	4310,94
220	2	9,5		0,1	17,9	1648,54
220	2	9,5		0,25	53,66	3431,54
220	2	9,5		0,5	91,15	6117,41
220	4	9,5	0,5		115,64	5350,4
220	4	57	0,5		81,49	2237,2
220	24	9,5	0,5		144,15	7872,9
220	24	57	0,5		59,63	2849,5
220	48	9,5	0,5		86,05	9746,7
220	72	9,5	0,5		139,15	9453,8
240	4	9,5	0,5		134,49	8391,6
240	24	9,5	0,5		84,98	12864,3

Tabelle 60: Versuchsdaten für die HTC von Rotbuchenlaub

Temperatur [°C]	Dauer [h]	Laub (tro- cken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trockenmasse Kohle [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C-Gehalt [%]
200	0	9,54	0,10	504,3	5,44	22,00	55,85
200	2	9,54	0,10	501,0	5,23	22,77	58,03
200	4	9,54	0,10	502,1	5,16	22,73	58,15
200	10	9,54	0,10	500,7	5,15	23,18	59,31
200	24	9,54	0,10	500,3	4,89	22,86	61,03
220	0	9,54	0,10	501,7	5,19	22,37	56,87
220	2	9,54	0,10	500,0	5,04	23,18	59,55
220	4	9,54	0,10	504,0	4,89	23,78	61,05
220	10	9,54	0,10	500,9	4,71	24,36	64,55
220	24	9,54	0,10	501,0	3,97	25,50	64,54
240	0	9,54	0,10	502,0	5,00	23,18	59,31

240	2	9,54	0,10	500,0	4,43	24,75	62,85
240	4	9,54	0,10	503,7	4,20	26,16	65,04
240	24	9,54	0,10	502,0	3,80	26,33	67,22
240	48	9,54	0,10	501,3	3,77	28,04	69,07
240	72	9,54	0,10	501,0	3,35	26,67	67,91
220	0	23,85	0,10	500,0	15,08	22,90	58,31
220	2	23,85	0,10	500,0	14,51	23,14	58,98
220	4	23,85	0,10	500,0	14,28	23,73	60,46
220	10	23,85	0,10	500,0	13,53	24,72	63,95
220	24	23,85	0,10	500,0	12,99	24,76	64,32

Tabelle 61: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der Laub-Daten

T [°C]	t [h]	x _c [%]	C _{Einwaage} [g/L]	C _{Feststoff} [g/L]	y	[C] [g/L]	[A] [g/L]	C _c [g/L]	C _A [g/L]	C _B + C _D [g/L]
200	0	55,85	18,92	10,79	0,33	3,57	7,22	2,46	3,56	3,30
200	2	58,03	19,04	10,44	0,44	4,60	5,84	3,18	2,88	3,33
200	4	58,15	19,00	10,28	0,45	4,59	5,68	3,17	2,80	3,39
200	10	59,31	19,05	10,29	0,51	5,20	5,08	3,59	2,51	3,30
200	24	61,03	19,07	9,77	0,59	5,79	3,98	4,00	1,96	3,44
220	0	56,87	19,02	10,34	0,38	3,96	6,39	2,73	3,15	3,49
220	2	59,55	19,08	10,08	0,52	5,22	4,86	3,61	2,40	3,41
220	4	61,05	18,93	9,70	0,59	5,76	3,94	3,98	1,94	3,41
220	10	64,55	19,05	9,40	0,77	7,25	2,15	5,01	1,06	3,32
220	24	64,54	19,04	7,92	0,77	6,11	1,82	4,22	0,90	4,28
240	0	59,31	19,00	9,96	0,51	5,04	4,92	3,48	2,43	3,46
240	2	62,85	19,08	8,86	0,69	6,07	2,79	4,19	1,38	3,84
240	4	65,04	18,94	8,34	0,80	6,64	1,70	4,58	0,84	3,92
240	24	67,22	19,00	7,57	0,91	6,86	0,71	4,74	0,35	4,28
240	48	69,07	19,03	7,52	1,00	7,52	0,00	5,19	0,00	4,19

240	72	67,91	19,04	6,69	0,94	6,29	0,39	4,35	0,19	4,85
220	0	58,31	47,70	30,16	0,46	13,73	16,43	9,49	8,10	5,94
220	2	58,98	47,70	29,02	0,49	14,20	14,82	9,81	7,31	6,41
220	4	60,46	47,70	28,56	0,56	16,11	12,45	11,13	6,14	6,26
220	10	63,95	47,70	27,06	0,74	20,05	7,01	13,85	3,46	6,22
220	24	64,32	47,70	25,98	0,76	19,73	6,25	13,63	3,08	6,81

Tabelle 62: Versuchsdaten der HTC von Rübenblatt

Temperatur [°C]	Dauer [h]	Rübenblatt (trocken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trocken- masse Kohle [g]	Brennwert [MJ/Kg]	C- Gehalt [%]
180	0	9,53	0	500	2,996	19,736	53,61
180	2	9,53	0	500	2,678	20,774	53,01
180	2	9,53	0,1	500	2,657	21,505	53,77
180	4	9,53	0	500	2,29	20,245	53,15
180	10	9,53	0	500	2,472	19,059	53,64
180	24	9,53	0	500	2,339	20,176	53,71
200	0	9,53	0	500	2,518	18,676	51,18
200	2	9,53	0	500	2,457	19,09	52,67
200	4	9,53	0	500	1,699	21,278	51,91
200	24	9,53	0	500	1,933	22,649	54,48
220	0	9,53	0	500	2,513	23,985	55,39
220	2	9,53	0	500	2,05	21,81	53,62
220	2	9,53	0,1	500	1,852	21,816	53,8
220	4	9,53	0	500	1,463	24,304	57,07
220	10	9,53	0	500	1,867	22,677	55,75
220	24	9,53	0	500	1,023	26,602	61,48
240	0	9,53	0	500	2,02	21,652	53,36
240	2	9,53	0	500	1,585	22,466	57,14

240	4	9,53	0	500	1,445	21,872	53,45
240	24	9,53	0	500	0,979	23,415	54,24
240	72	9,53	0	500	0,853	21,733	51,9
220	0	15,67	0	500	4,839	22,042	56,43
220	2	15,67	0	500	4,359	24,251	58,66
220	4	15,67	0	500	3,739	25,55	61,86
220	24	15,67	0	500	2,606	27,671	64,74
220	48	15,67	0	500	1,98	27,042	62,83

Tabelle 63: Versuchsdaten für die HTC von Schilf

T [°C]	Dauer [h]	Schilf (tro- cken) [g]	Zitronen- säure [g]	Wasser [g]	Trockenmasse Kohle [g]	Brenn- wert [MJ/Kg]	C-Gehalt [%]
220	0	9,62	0,1	500	5,24	20,248	52,08
220	2	9,62	0,1	500	4,35	22,431	55,37
220	4	9,62	0,1	500	3,72	23,421	60,35
220	24	9,62	0,1	500	3,4	27,12	70,48
240	0	9,62	0,1	500	4,09	21,776	55,1
240	2	9,62	0,1	500	2,52	26,95	68,39
240	4	9,62	0,1	500	3,04	27,916	70,72
240	24	9,62	0,1	500	3,43	28,193	70,9
220	0	23,81	0,1	500	14,03	20,285	51,47
220	2	23,81	0,1	500	12,3	22,755	56,65
220	4	23,81	0,1	500	11,3	23,829	61,21
220	24	20,23	0,1	500	9,16	24,906	70,18

Tabelle 64: Berechnete Werte für die kinetische Anpassung der Schilf-Daten

T [°C]	t [h]	x _c [%]	C _{Einwaage} [g/L]	C _{Feststoff} [g/L]	y	[C] [g/L]	[A] [g/L]	c _c [g/L]	c _A [g/L]	C _B + C _D [g/L]
220	0	52,08	19,24	10,48	0,20	2,04	8,44	1,45	4,01	3,68
220	2	55,37	19,24	8,70	0,34	2,92	5,78	2,07	2,75	4,33
220	4	60,35	19,24	7,44	0,55	4,08	3,36	2,89	1,60	4,65
220	24	70,48	19,24	6,80	0,98	6,68	0,12	4,73	0,06	4,35
240	0	55,10	19,24	8,18	0,32	2,65	5,53	1,88	2,63	4,64
240	2	68,39	19,24	5,04	0,89	4,50	0,54	3,19	0,26	5,70
240	4	70,72	19,24	6,08	0,99	6,03	0,05	4,28	0,02	4,84
240	24	70,90	19,24	6,86	1,00	6,86	0,00	4,86	0,00	4,28
220	0	51,47	47,62	28,06	0,17	4,74	23,32	3,36	11,08	8,19
220	2	56,65	47,62	24,60	0,39	9,61	14,99	6,81	7,12	8,69
220	4	61,21	47,62	22,60	0,59	13,23	9,37	9,38	4,45	8,80
220	24	70,18	40,46	18,32	0,97	17,76	0,56	12,59	0,27	6,37

Tabelle 65: Atomare Verhältnisse für die LPM-Versuche

	C [%]	H [%]	N [%]	Asche [%]	O [%]	H/C [-]	O/C [-]
LPM	47,85	6,91	1,82	4,00	39,43	1,7208	0,6185
180 °C							
0 h	51,55	6,89	1,60	1,90	38,06	1,5927	0,5542
2 h	52,76	6,67	1,34	1,90	37,34	1,5053	0,5312
4 h	53,47	6,66	1,28	1,90	36,70	1,4831	0,5153
10 h	55,45	6,40	1,31	1,90	34,96	1,3744	0,4733
24 h	57,32	6,50	1,32	1,90	32,97	1,3502	0,4317
48 h	58,48	6,32	1,46	1,90	31,86	1,2869	0,4090
200 °C							
0 h	52,47	6,51	1,39	1,90	37,74	1,4786	0,5399
2 h	54,67	6,53	1,25	1,90	35,66	1,4234	0,4896

4 h	56,15	6,44	1,31	1,90	34,21	1,3667	0,4573
10 h	59,27	6,38	1,48	1,90	30,97	1,2826	0,3922
24 h	62,28	6,04	1,87	1,90	27,92	1,1557	0,3366
48 h	67,40	5,79	2,32	1,90	22,59	1,0237	0,2516
220 °C							
0 h	53,84	6,56	1,28	1,90	36,43	1,4509	0,5079
2 h	58,35	6,34	1,47	1,90	31,95	1,2937	0,4110
4 h	61,43	6,16	1,73	1,90	28,79	1,1950	0,3518
10 h	68,66	5,93	2,33	1,90	21,19	1,0292	0,2316
24 h	71,04	5,69	2,66	1,90	18,71	0,9553	0,1977
48 h	71,45	5,73	2,65	1,90	18,28	0,9557	0,1920
240 °C							
0 h	58,16	6,41	1,38	1,90	32,16	1,3133	0,4150
2 h	66,01	5,93	2,13	1,90	24,04	1,0697	0,2734
4 h	71,06	5,98	2,47	1,90	18,61	1,0020	0,1966
24 h	71,61	5,77	2,58	1,90	18,15	0,9602	0,1903
48 h	72,59	5,74	2,63	1,90	17,15	0,9423	0,1773

Tabelle 66: Atomare Verhältnisse für die Schilf-Versuche

	C [%]	H [%]	N [%]	Asche [%]	O [%]	H/C [-]	O/C [-]
Schilf	47,52	6,44	0,37	3,10	42,57	1,6149	0,6725
220 °C							
0 h	52,08	6,39	0,34	2,80	38,39	1,4621	0,5534
2 h	55,37	6,09	0,44	2,80	35,30	1,3106	0,4786
4 h	60,35	5,72	0,51	2,80	30,62	1,1294	0,3809
24 h	70,48	4,93	0,68	2,80	21,11	0,8335	0,2248
240 °C							
0 h	55,10	6,16	0,40	2,80	35,54	1,3322	0,4842

2 h	68,39	5,25	0,75	2,80	22,81	0,9147	0,2504
4 h	70,72	5,14	0,69	2,80	20,65	0,8661	0,2192
24 h	70,90	4,85	0,77	2,80	20,68	0,8151	0,2190
220 °C (4,6%TS)							
0 h	51,47	6,25	0,35	2,80	39,13	1,4470	0,5707
2 h	56,65	5,91	0,44	2,80	34,20	1,2431	0,4532
4 h	61,21	5,53	0,50	2,80	29,96	1,0766	0,3674
24 h	70,18	4,97	0,56	2,80	21,49	0,8439	0,2299

Tabelle 67: Atomare Verhältnisse für die Laub-Versuche

	C [%]	H [%]	N [%]	Asche [%]	O [%]	H/C [-]	O/C [-]
Laub	49,32	5,84	0,58	10	34,26	1,4111	0,5215
200 °C							
0 h	55,85	5,60	0,55	6,80	31,20	1,1949	0,4194
2 h	58,02	5,49	0,50	6,80	29,19	1,1264	0,3777
4 h	58,15	5,49	0,52	6,80	29,05	1,1246	0,3751
10 h	59,31	5,22	0,54	6,80	28,13	1,0491	0,3560
24 h	61,03	5,08	0,61	6,80	26,49	0,9914	0,3258
220 °C							
0 h	56,87	5,52	0,51	6,80	30,30	1,1558	0,3999
2 h	59,55	5,43	0,56	6,80	27,67	1,0858	0,3488
4 h	61,05	5,35	0,61	6,80	26,19	1,0449	0,3220
10 h	64,55	5,30	0,62	6,80	22,73	0,9788	0,2643
24 h	64,54	4,99	0,73	6,80	22,94	0,9229	0,2668
240 °C							
0 h	59,31	5,50	0,54	6,80	27,84	1,1058	0,3524
2 h	62,85	5,18	0,59	6,80	24,62	0,9758	0,2940
4 h	65,04	5,34	0,69	6,80	22,14	0,9782	0,2556

24 h	67,22	5,01	0,76	6,80	20,22	0,8879	0,2258
48 h	69,07	5,35	1,03	6,80	17,76	0,9229	0,1929
72 h	67,91	4,99	0,83	6,80	19,47	0,8765	0,2152
220 °C (4,6%TS)							
0 h	58,31	5,72	0,55	6,80	28,62	1,1689	0,3685
2 h	58,98	5,35	0,62	6,80	28,25	1,0809	0,3596
4 h	60,46	5,32	0,63	6,80	26,79	1,0485	0,3326
10 h	63,95	5,40	0,69	6,80	23,16	1,0062	0,2719
24 h	64,32	5,18	0,80	6,80	22,90	0,9597	0,2673

Tabelle 68: Atomare Verhältnisse aus der Literatur (Bearn et al., 2006)

	C [%]	H [%]	O [%]	H/C [-]	O/C [-]
Weichbraunkohle	65	7	28	1,2833	0,3234
Hartbraunkohle	70	7	23	1,1916	0,2467
Flammkohle	81	6	13	0,8827	0,1205

Tabelle 69: Atomare Verhältnisse für die Rübenblatt-Versuche

	C [%]	H [%]	N [%]	Asche [%]	O [%]	H/C [-]	O/C [-]
Rübenblatt	41,49	5,33	3,83	23,95	25,41	1,5310	0,4598
180 °C							
0 h	53,61	6,91	4,27	10,63	24,58	1,5359	0,3442
2 h	53,01	6,41	2,90	17,36	20,33	1,4409	0,2878
4 h	53,15	6,41	3,40	15,05	21,99	1,4371	0,3106
10 h	53,64	6,42	2,34	15,21	22,39	1,4262	0,3134
24 h	53,71	6,35	2,39	8,77	28,78	1,4088	0,4023

200 °C							
0 h	51,18	6,40	2,44	14,21	25,77	1,4901	0,3780
2 h	52,67	6,36	2,13	22,15	16,69	1,4389	0,2379
4 h	51,91	6,23	1,51	20,44	19,91	1,4301	0,2879
24 h	54,48	6,48	1,76	24,97	12,31	1,4173	0,1696
220 °C							
0 h	55,39	6,74	2,64	9,81	25,42	1,4500	0,3445
2 h	53,62	6,49	1,89	18,71	19,29	1,4423	0,2701
4 h	57,07	6,72	1,99	6,18	28,04	1,4031	0,3688
10 h	55,75	6,43	1,75	17,84	18,23	1,3744	0,2455
24 h	61,48	6,82	2,76	21,45	7,49	1,3219	0,0915
240 °C							
0 h	53,36	6,30	1,94	25,39	13,01	1,4069	0,1830
2 h	57,14	6,78	1,85	19,35	14,88	1,4139	0,1955
4 h	53,45	6,31	1,60	23,01	15,63	1,4067	0,2195
24 h	54,24	5,99	1,99	22,58	15,20	1,3160	0,2103
72 h	51,90	5,84	1,79	22,58	17,89	1,3408	0,2588
220 °C (3,1 % TS)							
0 h	56,43	6,64	3,40	13,57	19,96	1,4021	0,2655
2 h	58,66	6,56	3,45	10,74	20,59	1,3326	0,2635
4 h	61,86	6,85	3,36	9,42	18,51	1,3195	0,2246
24 h	64,74	7,06	3,44	8,70	16,06	1,2995	0,1862
48 h	62,83	6,67	3,14	23,10	4,26	1,2650	0,0509

Tabelle 70: Daten für das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm [Wert für Braunkohle: (Ramke et al., 2010)]

	C [%]	Brennwert [MJ/kg]
Braunkohle	60,00	22,50
Binsen	47,85	18,21
Laub	49,31	18,83
Schilf	47,52	17,66
Rübenblatt	41,49	16,33
240/24 h		
Binsen-Kohle	71,61	29,36
Laub-Kohle	67,22	26,33
Schilf-Kohle	70,90	28,19
Rübenblatt-Kohle	54,24	23,42